

**МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ УКРАЇНИ
«КИЇВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ
імені ІГОРЯ СІКОРСЬКОГО»**

А. В. Підгорний, Т. М. Назарова, Т. І. Дуда

Х І М І Я

*Затверджено Вченою радою КПІ ім. Ігоря Сікорського
як підручник для здобувачів ступеня бакалавра
за спеціальностями галузі знань 10 «Природничі науки»*

Київ
КПІ ім. Ігоря Сікорського
2020

Рецензенти: *Малишев В.В.*, д-р техн. наук, директор Інженерно-технологічного інституту Університету «Україна», заслужений діяч науки і техніки України

Тананайко О.Ю., канд. хім. наук, доцент кафедри аналітичної хімії хімічного факультету Київського національного університету імені Тараса Шевченка

Відповідальний редактор *Андрійко О. О.*, д-р хім. наук, професор

Гриф надано Вченою радою КПП ім. Ігоря Сікорського (протокол №4 від 10.03.2020 р.)

Електронне мережне навчальне видання

Підгорний Андрій Вадимович, канд. хім. наук, доц.
Назарова Тамара Максимівна, ст. викладач
Дуда Тетяна Іванівна, канд. хім. наук, доц.

ХІМІЯ

Хімія [Електронний ресурс] : підручник для здобувачів ступеня бакалавра за спеціальностями галузі знань 10 «Природничі науки» / А. В. Підгорний , Т. М. Назарова, Т. І. Дуда; КПП ім. Ігоря Сікорського. – Електронні текстові дані: (1 файл: 13 Мбайт). – Київ: КПП ім. Ігоря Сікорського, 2020. – 350 с.

Підручник складено відповідно до програми навчальної дисципліни «Хімія», що викладається студентам природничо-наукових спеціальностей КПП ім. Ігоря Сікорського.

До розгляду включено фактичний матеріал, з основ термодинамічного та кінетичного аналізу закономірностей перетворень за участю речовин під час здійснення різноманітних процесів у розчинах та електрохімічних системах. Подані засади вчення про будову речовин: квантово-механічний опис стану електрона в атомі; фізичний зміст періодичного закону Д.І. Менделєєва; обґрунтування просторової будови молекул та аналіз залежності властивостей речовин від типу зв'язків та сил взаємодії між частинками у їх структурі. Значне місце відведено розрахунковим задачам, а також тим загальнотеоретичним питанням, які недостатньо висвітлені в інших підручниках. Для поліпшення забезпечення засвоєння теоретичного матеріалу в кінці кожного розділу пропонуються завдання та вправи до самостійної роботи.

Вивчення студентами навчального матеріалу з використанням запропонованого підручника поліпшить якість підготовки студентів до лабораторних робіт, сприятиме формуванню навичок пізнавальної діяльності та творчих здібностей, що створить підґрунтя для успішного вирішення проблем майбутньої науково-інженерної діяльності.

© А.В. Підгорний, Т.М. Назарова, Т.І. Дуда, 2020
© КПП ім. Ігоря Сікорського, 2020

ЗМІСТ

ВСТУП	6
1. ХІМІЧНА ТЕРМОДИНАМІКА	8
1.1. Основні поняття термодинаміки	8
1.2. Перший закон термодинаміки. Термохімічні розрахунки	12
1.3. Закони термохімії. Розрахунки теплових ефектів реакцій	17
1.3.1. Термохімічна оцінка енергії хімічних зв'язків	24
1.3.2. Термохімічна оцінка теплотворної здатності палива	25
Завдання до самоконтролю	26
1.4. Вчення про ентропію	31
1.4.1. Загальні закони опису макроскопічних рівноважних станів систем. Ентропія	31
1.4.2. Визначення ентропії з принципу розсіювання енергії	34
1.4.3. Третій закон термодинаміки	38
1.4.4. Ентропія та природа речовини	40
1.4.5. Деякі закономірності зміни ентропії. Розрахунок зміни ентропії	42
Завдання до самоконтролю	46
1.5. Термодинамічні критерії перебігу хімічних процесів	48
1.5.1. Енергія Гіббса	48
1.5.2. Аналіз впливу температури на перебіг хімічної реакції	57
Завдання до самоконтролю	61
2. ХІМІЧНА КІНЕТИКА	66
2.1. Швидкість та механізм хімічних реакцій	66
2.1.1. Основні положення та визначення хімічної кінетики	66
2.1.2. Теорії хімічної кінетики	69
2.1.3. Закони формальної кінетики	79
2.1.4. Вплив каталізатора на швидкість реакції	84
Завдання до самоконтролю	93
2.2. Хімічна рівновага. Оборотні процеси	96
2.2.1. Основні поняття хімічної рівноваги	96
2.2.2. Розрахунок константи рівноваги за термодинамічними даними	104
Завдання до самоконтролю	108
2.3. Зміщення хімічної рівноваги	111
2.3.1. Принцип Ле Шательє	111
2.3.2. Вплив зміни концентрацій на стан рівноваги	111
2.3.3. Вплив зміни температури на стан рівноваги	112
2.3.4. Вплив зміни тиску на стан рівноваги	114
2.3.5. Вплив каталізаторів на хімічну рівновагу	117
Завдання до самоконтролю	117
3. РОЗЧИНИ ТА ЇХ ВЛАСТИВОСТІ	120
3.1. Класифікація розчинів. Загальні властивості розчинів	120
3.1.1. Аспекти фізико-хімічної теорії розчинення	123
3.1.2. Термодинамічний аналіз процесу розчинення	126
3.2. Способи вираження складу розчинів	129
3.2.1. Приклади розв'язання типових задач	132
Завдання до самоконтролю	134
3.3. Фізичні властивості розчинів неелектролітів	135
3.3.1. Приклади розв'язання типових задач	140

Завдання до самоконтролю	143
4. РОЗЧИНИ ЕЛЕКТРОЛІТІВ	147
4.1. Основні положення теорії електролітичної дисоціації	147
4.1.1. Кількісні характеристики процесу дисоціації	149
4.1.2. Гетерогенні рівноваги. Добуток розчинності	153
Завдання до самоконтролю	157
4.2. Класифікація електролітів за характером утворених іонів	159
4.3. Різниця у поведінці розчинів електролітів та розчинів неелектролітів	163
4.3.1. Приклади розв'язання типових задач	165
Завдання до самоконтролю	167
4.4. Дисоціація води. Визначення характеру середовища водних розчинів електролітів	169
4.4.1. Приклади розв'язання типових задач	174
Завдання до самоконтролю	177
4.5. Закономірності проходження реакцій у розчинах за участю електролітів. Йонно-молекулярні рівняння реакцій	178
Завдання до самоконтролю	182
4.6. Гідроліз солей	185
4.6.1. Кількісні характеристики процесу гідролізу	190
Завдання до самоконтролю	194
5. ОКИСНО-ВІДНОВНІ ТА ЕЛЕКТРОХІМІЧНІ ПРОЦЕСИ	196
5.1. Окисно-відновні реакції. Загальна характеристика. Типи окисно-відновних реакцій	196
5.1.1. Складання рівнянь окисно-відновних реакцій. Метод електронного балансу	199
Завдання для самоконтролю	201
5.2. Електрохімічні процеси	204
5.2.1. Типи електродів. Електродні рівноваги. Виникнення електродного потенціалу	204
5.2.2. Вимірювання стандартних електродних потенціалів. Гальванічний елемент та електродні перетворення	209
5.2.3. Визначення напрямку проходження окисно-відновних перетворень	213
5.2.4. Розрахунок стандартних ЕРС гальванічних елементів за зміною енергії Гіббса	214
5.2.5. Розрахунок потенціалів електродів за нестандартних умов. Рівняння Нернста	217
Завдання до самоконтролю	222
5.3. Хімічні джерела струму	227
5.3.1. Гальванічні елементи	228
5.3.2. Електрохімічні акумулятори	230
5.3.3. Паливні елементи	233
5.4. Електроліз розчинів та розплавів електролітів	236
Завдання до самоконтролю	246
5.5. Корозія металів	247
5.5.1. Механізм здійснення хімічної та електрохімічної корозії	247
5.5.2. Захист металів від корозії	253
5.5.2.1. Методи створення ізолюючих покриттів	253
5.5.2.2. Зміна активності корозійного середовища	259
5.5.2.3. Електрохімічні методи боротьби з корозією	261
Завдання до самоконтролю	263
5.5.3. Хімічні властивості металів	265
Завдання до самоконтролю	271
6. БУДОВА АТОМІВ	273

6.1. Електронна оболонка атомів. Правила розподілу електронів на енергетичних рівнях і підрівнях	280
6.1.1. Принцип Паулі	281
6.1.2. Правило Гунда	282
6.2. Електронні конфігурації атомів	283
6.3. Періодичний закон Д.І.Менделєєва	287
6.4. Закономірні зміни властивостей елементів у періодах і групах	294
6.5. Електронегативність	297
Завдання до самоконтролю	298
7. ХІМІЧНИЙ ЗВ'ЯЗОК	302
7.1. Квантово-механічні аспекти опису хімічного зв'язку	302
7.2. Основні характеристики хімічного зв'язку	304
7.3. Метод валентних зв'язків. Полярність	305
7.4. Властивості ковалентних зв'язків	309
7.4.1. Просторова будова молекул з одинарними зв'язками. Полярність молекул. Теорія гібридизації атомних орбіталей	312
7.4.2. Молекули з кратними зв'язками	325
7.5. Йонний зв'язок	328
7.6. Металічний зв'язок	329
7.7. Міжмолекулярна взаємодія	330
7.7.1. Ван-дер-Ваальсові зв'язки	330
7.7.2. Гідрогенний зв'язок	333
Завдання до самоконтролю	335
СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ТА РЕКОМЕНДОВАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ	338
ДОДАТОК	340
Таблиця Д1. Основні фізичні величини міжнародної системи одиниць (SI)	340
Таблиця Д2. Десяткові приставки та множники для утворення кратних та частинних одиниць	340
Таблиця Д3. Основні фізичні сталі	341
Таблиця Д4. Стандартні ентальпії ΔH_{298}^0 утворення речовин	342
Таблиця Д5. Стандартні ентропії S_{298}^0 речовин	343
Таблиця Д6. Стандартні енергії Гіббса ΔG_{298}^0 утворення речовин	344
Таблиця Д7. Константи дисоціації кислот та основ у воді за 25°C	345
Таблиця Д8. Розчинність солей та гідроксидів у воді	346
Таблиця Д9. Добутки розчинності деяких малорозчинних електролітів за 25°C	347
Таблиця Д10. Кріоскопічні константи та температури замерзання деяких розчинників	347
Таблиця Д11. Ебуліоскопічні константи та температури кипіння деяких розчинників	347
Таблиця Д12. Стандартні потенціали металічних електродів першого роду	348
Таблиця Д13. Стандартні потенціали металічних електродів другого роду	348
Таблиця Д14. Стандартні потенціали окисно-відновних електродів	349
Таблиця Д15. Стандартні енергії Гіббса утворення йонів у водних розчинах	350

ВСТУП

Підручник складено відповідно до навчальної програми дисципліни «Хімія», яка викладається для студентів природничо-наукових та технічних спеціальностей бакалаврського циклу підготовки у технічних університетах.

Фактичний матеріал підручника викладено у семи розділах. У першому розділі викладено основні поняття та закони термодинаміки взагалі, принципи їх застосування у фізичній хімії та основні закони термохімії, які впливають з першого закону термодинаміки. Продемонстровано закономірності, встановлені хімічною термодинамікою, які дозволяють передбачити напрям перебігу хімічного процесу та його кінцевий результат. Другий розділ включає опис переліку питань, які стосуються: аналізу кінетичних теорій гомогенних та гетерогенних хімічних процесів, включаючи каталітичні перетворення, законів формальної кінетики; особливостей проходження оборотних перетворень, оцінку складу рівноважних систем із розрахунку константи рівноваги та підбору параметрів, зміна яких забезпечує оптимальний режим здійснення процесу, дозволяє проводити їх з оптимальною швидкістю та з найбільшим виходом.

У третьому та четвертому розділах подаються базові положення фундаментальних досліджень щодо опису процесів утворення та вивчення колігативних властивостей розчинів, дисоціації електролітів, гідролізу солей. Детально здійснено порівняння фізичних властивостей розчинів електролітів та неелектролітів. Також послідовно викладено основні закономірності перетворень за участю електролітів.

У п'ятому розділі на основі сучасних наукових поглядів обґрунтовується зміст фактичного матеріалу розділу «Електрохімія»: питання теорії окисно-відновних електродних рівноваг; розрахунок потенціалів електродних систем; аналіз роботи гальванічних елементів та інших хімічних джерел струму; електроліз; поведінка металів під час проходження корозійних процесів.

Після викладення базових основ теорії хімічних процесів у заключних розділах підручника подані засади вчення про будову речовин, висновки з якого дозволяють обґрунтовувати первинні причини хімічних властивостей та перетворень. До розгляду залучено обговорення таких питань як: квантово-механічний опис стану електрона в атомі; визначення послідовності заповнення електронами енергетичних рівнів та підрівнів багатоелектронних атомів; фізичний зміст періодичного закону Д.І.Менделєєва; взаємозв'язок розподілу валентних електронів атомів з положенням елементів у періодичній системі; обґрунтування просторової будови та полярності молекул з ковалентними зв'язками на основі використання підходів методу валентних зв'язків; порівняльна характеристика властивостей ковалентного, металічного та іонного зв'язків; аналіз залежності властивостей речовин від типу зв'язків та сил взаємодії між частинками у їх структурі.

Матеріал підручника буде корисним під час самостійної роботи для тих студентів, які з тих чи інших причин не мають достатнього рівня початкових хімічних знань. Для закріплення теоретичних положень запропоновано підбірку завдань, виконання яких дозволяє студентам зосереджувати увагу на найбільш важливих моментах навчальної програми, забезпечує формування досвіду обрати необхідні методи обробки експериментальних даних та, водночас, сприяють набуванню вмінь щодо вирішення завдань практичного спрямування. Використання студентами підручника забезпечить набуття ними хімічних знань, які є необхідними при вирішенні важливих практичних проблем у теплоенергетиці, екологічному моніторингу, приладобудуванні, відновлюваній енергетиці, прикладній фізиці, медичній інженерії, електроніці, а також поліпшить засвоєння матеріалу дисциплін природничо-наукового та професійного циклів підготовки.

1. ХІМІЧНА ТЕРМОДИНАМІКА

1.1. Основні поняття термодинаміки

Класична термодинаміка – це наука, що вивчає макроскопічні властивості стійких станів систем, що містять велику сукупність частинок. До розгляду не включають властивості самих частинок, так само, як створюються моделі досліджуваних систем. Термодинамічний опис розглядає, також, механізми здійснення перетворень, але не торкається питань швидкості їх перебігу. Використання термодинамічного підходу не потребує застосування складного математичного апарату.

Прийнято розрізняти загальну, тобто фізичну, технічну і хімічну термодинаміку. В **загальній термодинаміці** розглядаються її теоретичні основи та їх додаток, переважно, до фізичних явищ, наприклад, до властивостей конденсованих і газоподібних тіл, до електричних і магнітних явищ, випромінювання, тощо. В **технічній термодинаміці** основні закони розглядаються як додаток до процесів взаємного перетворення теплоти і роботи, що дозволяє раціонально проектувати і вдосконалювати теплові двигуни і розробляти їх теорію. Завдання **хімічної термодинаміки** – застосування загальних термодинамічних принципів до хімічних перетворень і фізико-хімічних явищ. Окреслимо основні питання, які розглядає хімічна термодинаміка:

1. Складання теплових балансів процесів, включаючи теплові ефекти фізичних змін і хімічних перетворень;
2. Прогнозування поведінки систем за певних умов, не вдаючись до практичних досліджень на основі узагальнення відомостей, одержаних з результатів попередніх експериментів з системою;
3. Здійснення передбачень щодо можливості перебігу тієї чи іншої реакції, якщо вказані умови, за яких перебувають реагенти та продукти перетворень.

Для інженера цей перелік питань має особливе значення. Знання законів термодинаміки, якими описуються хімічні процеси і фізичні явища, дозволяє вирішувати, не вдаючись до експерименту, багато задач, що зустрічаються у виробничій, проектній і науково-дослідній роботі.

Вивчивши хімічну термодинаміку, інженер може самостійно:

1. Визначити умови, за яких даний хімічний процес стає можливим;
2. Встановити, за яких умов досліджувана речовина перебуває в стійкому стані (існує без розкладання).
3. Знайти спосіб зменшення кількості супутніх речовин, отриманих в реакції, або повністю уникнути їх утворення, тобто виявити шляхи уповільнення чи повногоприпинення побічних реакцій.
4. Вибрати оптимальний режим процесу за температурою, тиском, концентрацією та іншими характеристиками.

Якщо термодинамічний розрахунок показав, що процес принципово можливий, то залишається лише експериментальним шляхом знайти умови сприятливі його оптимальній швидкості. Наведемо приклад, який яскраво ілюструє значення термодинаміки в хімії.

В кінці минулого століття були вжиті безуспішні спроби отримання алмаза з графіту. Після того, як були визначені властивості алмаза і графіту, з'ясувалось, що умови, в яких проводилося перетворення графіт \rightarrow алмаз, відповідають стійкому стану графіту. Термодинамічними розрахунками було показано, що графіт і алмаз знаходяться в рівновазі за тиску $\sim 1,5 \cdot 10^6$ кПа і температури 300 К, однак рівновага за цих умов встановлюється вкрай повільно. Для досягнення значних швидкостей цього перетворення необхідні високі тиски і температури. Лише у 1955 році був проведений успішний синтез алмаза з графіту за температури ~ 3000 К і тиску більш, ніж $12,5 \cdot 10^6$ кПа.

Починаючи вивчення термодинаміки матеріальних об'єктів, їх в уяві відокремлюють від навколишнього середовища. Тіло або сукупність тіл, які здатні до здійснення обміну енергією або речовиною між собою та, можливо, з

навколишнім середовищем, від якого вони відокремлені реальною чи уявною оболонкою, мають назву **термодинамічної системи**.

Система, що здатна до обміну з навколишнім середовищем, як енергією, так і речовиною має назву **відкритої**. Проведення процесів у відкритих системах можливе за ізобарно-ізотермічних умов ($p = \text{const}$, $T = \text{const}$). Якщо під час процесу можливий обмін енергією, але не відбувається обмін речовиною системи з середовищем, то такі системи називають **закритими**. Ізохорно-ізотермічні умови ($V = \text{const}$, $T = \text{const}$) є характерними для здійснення процесів у закритих системах. Система є **ізолюваною**, якщо вона не може здійснити обмін ні енергією, ні речовиною з навколишнім середовищем.

Об'єктивний стан системи визначається за сукупністю термодинамічних параметрів. **Термодинамічні параметри** – це величини, значення яких можуть бути визначені безпосередньо з експерименту. Термодинамічні параметри бувають **екстенсивними** (такі, що залежать від кількості речовини у системі) та **інтенсивними** (такі, що не залежать від маси та кількості речовини). До екстенсивних параметрів відносять об'єм системи (V), до інтенсивних – температуру (T), тиск (p).

Хімічна система – це частковий випадок термодинамічної системи. Вона може бути однофазовою (*гомогенною*) або багатфазовою (*гетерогенною*). **Фаза** являє собою гомогенну термодинамічну систему або частину гетерогенної системи, обмежену поверхнею поділу. Фаза характеризується однаковим хімічним складом і термодинамічними властивостями в усіх її точках. При переході через поверхню поділу фізичні властивості речовини змінюються стрибкоподібно. Гомогенні системи фізично однорідні, якщо навіть вони являються складними, тобто багатокомпонентними, наприклад, насичений розчин солі у воді, повітря, твердий розчин в системі Ag–Au, сполуки змінного складу в області гомогенності типу $\text{TiO}_{0,58-1,33}$, $\text{Fe}_{0,98-0,99}\text{S}$ (в останньому випадку кожному дискретному складу в області гомогенності, припустимо $\text{TiO}_{0,58}$, відповідають конкретні фізичні властивості). Кількісний склад фази може

змінюватись тільки в певних межах, за якими система стає гетерогенною. Так, при насиченні розчину сіль випадає в осад; вихід за область гомогенності у сполуках змінного складу призводить до появи нової фази. Реакції в гомогенних системах відбуваються у всьому об'ємі, а в гетерогенних – тільки на поверхні поділу фаз.

Аналітично стан системи можна виразити через термодинамічні параметри у вигляді **рівняння стану**. Конкретний вид такого рівняння визначається агрегатним станом речовини, його фізичними і фізико-хімічними властивостями. Рівняння стану відомі тільки для деяких простих об'єктів. Наприклад, стан ідеального газу описується рівнянням Клапейрона - Менделєєва:

$$pV = nRT = \left(\frac{m}{M}\right) RT,$$

де n – кількість речовини, M – молярна маса, m – маса речовини, R – універсальна газова стала. Рівняння стану реального газу більш складніше, бо крім p , T і V містить ще константи « a » і « b », залежні від природи газу (рівняння Ван-дер-Ваальса):

$$\left(p + \frac{a}{V} \times \frac{m}{M}\right) \left(V - b \frac{m}{M}\right) = \left(\frac{m}{M}\right) RT.$$

Об'єктивний стан більшості реальних конденсованих систем описується **функціями стану**, які однозначно визначаються через параметри стану p , T і V . Термодинамічний стан систем описують набором **термодинамічних функцій**. Термодинамічні функції визначають ознаку системи, яка не визначається безпосередньо дослідним шляхом. Вони є розрахунковими величинами, значення яких знаходять через набір параметрів стану. Зміна хоча б одного з них тягне за собою зміну всіх функцій стану системи. Останні не залежать від шляху і часу процесу, що призводять систему в даний стан.

1.2. Перший закон термодинаміки. Термохімічні розрахунки

Енергетичний стан системи визначають термодинамічні функції: U – внутрішня енергія та H – ентальпія.

Повна енергія системи E складається з внутрішньої енергії (U), кінетичної енергії системи під час її руху (K) та потенціальної енергії (P), зумовленої взаємодією системи з силовими полями, а саме, гравітаційним, електромагнітним та полем ядерних сил. Під час термодинамічного аналізу хімічних процесів обмежуються розглядом систем, які знаходяться у відносному спокої ($K = 0$), також нехтують дією на них силових полів ($P = 0$). Тоді, можна вважати, що повна енергія термодинамічної системи приблизно дорівнює її внутрішній енергії ($E \approx U$). Внутрішня енергія системи як функція стану являє собою загальний запас енергії, який є сумою багатьох складових, зумовлених різними видами руху та взаємодії молекулярних, атомарних та елементарних частинок у відповідних силових полях.

Кількісне врахування всіх складових внутрішньої енергії є неможливим. Під час термодинамічного розгляду системи достатньо знати зміну внутрішньої енергії при переході з початкового стану в кінцевий (ΔU). Згідно **першого закону термодинаміки** зміна внутрішньої енергії системи у термодинамічному процесі відповідає загальній кількості енергії, якою система обмінюється з навколишнім середовищем у формі теплоти (Q) та при здійсненні роботи (A): $\Delta U = Q - A$.

У результаті теплообміну енергія передається в момент хаотичного зіткнення частинок. У такий спосіб передаються світлова, теплова та звукова види енергії. Робота здійснюється при напрямленому переміщенні частинок під дією зовнішніх сил. У такий спосіб передаються електрична і механічна види енергії. Робота, що супроводжується зміною об'єму системи та здійснюється за сталого тиску ($p = \text{const}$), визначається, як механічна; її значення відповідає $A_{\text{мех}} = p\Delta V$, де ΔV – зміна об'єму системи. Робота протидії силам

внутрішньоатомних, електричних, електромагнітних полів визначається, як корисна робота (A^*).

Зміна внутрішньої енергії ΔU у разі переходу між двома визначеними станами – кінцевим та початковим, завжди буде однаковою і залежить лише від термодинамічних параметрів стану та складу системи. На відміну від однозначності зміни функцій стану, кількість теплоти та енергія, що необхідна на виконання роботи, залежить від того, яким саме шляхом чи способом було здійснено перетворення. Тому ні теплота, ні робота не є функціями стану, а являють собою різні форми енергії, які можуть легко перетворюватись одна на іншу. Тому, у запису закону термодинаміки знак Δ (дельта), застосовується під час опису зміни термодинамічної функції внутрішньої енергії, але його не можна застосовувати стосовно теплоти та роботи:

$$\Delta U = Q - A,$$

або для нескінченно малих змін – точний диференціал визначає зміну функції стану, а для оцінки кількості здійсненої роботи та теплообміну – неточний диференціал:

$$dU = \delta Q - \delta A.$$

Загальна кількість енергії, якою термодинамічна система обмінюється з навколишнім середовищем за рахунок теплообміну та, можливо, енергії під час здійснення роботи за зміни об'єму, визначається терміном **тепловий ефект реакції** (TER). Теплові ефекти реакцій вимірюють у кДж та їх відносять до визначених кількостей речовин, що беруть участь у перетвореннях.

Для ізольованих систем за відсутності обміну енергією та речовиною з навколишнім середовищем запас внутрішньої енергії системи є сталим: $U = \text{const}$, $\Delta U = 0$. Для ізольованої системи можливим є тільки перерозподіл енергії між її компонентами, тому для таких процесів відсутній тепловий ефект (TER = 0).

Якщо процес проходить за ізохорно-ізотермічних умов, то не виконується робота проти зовнішніх сил, за цих умов змінюється тиск, але відсутня зміна

об'єму ($\Delta V = 0$), тому $p\Delta V = 0$. Тепловий ефект реакції за ізохорно-ізотермічних умов визначається зміною внутрішньої енергії системи: $\text{ТЕР}_{V,T} = \Delta U$.

Більшість хімічних процесів здійснюється за ізобарно-ізотермічних умов ($p = \text{const}$, $T = \text{const}$). За цих умов одночасно з теплообміном частина внутрішньої енергії системи витрачається на подолання сил зовнішнього тиску: при розширенні системи $-p\Delta V < 0$; при зменшенні об'єму системи (зовнішнє середовище здійснює роботу по стисненню системи, підвищуючи запас її внутрішньої енергії) $-p\Delta V > 0$.

Під час переходу системи від початкового стану у кінцевий за сталого тиску, коли об'єм системи змінюється від $V_{\text{поч.}}$ до $V_{\text{кінц.}}$, тепловий ефект визначається як:

$$\text{ТЕР}_{p,T} = U_{\text{кінц.}} - U_{\text{поч.}} + p(V_{\text{кінц.}} - V_{\text{поч.}}) = (U_{\text{кінц.}} + pV_{\text{кінц.}}) - (U_{\text{поч.}} + pV_{\text{поч.}}).$$

Стає зручним ввести нову функцію стану, яка оцінює зміну внутрішньої енергії системи за $p = \text{const}$, $T = \text{const}$, що відбувається за умови здійснення теплообміну та зміни об'єму системи. Такою функцією є **ентальпія**: $H \equiv U + pV$. Тому, тепловий ефект реакцій за ізобарно-ізотермічних умов визначається за **зміною ентальпії**:

$$\text{ТЕР}_{p,T} = H_{\text{кінц.}} - H_{\text{почат.}} = \Delta H.$$

Для порівняння теплових ефектів різних реакцій зміни ентальпії необхідно визначати за однакових, а саме **стандартних умов**. Стандартним умовам відповідають: тиск – 101,3 кПа та температура – 298 К. Стандартний тепловий ефект реакції оцінюється зміною ентальпії за стандартних умов ΔH^0 (кДж).

Реакції, під час яких запас ентальпії зменшується ($\Delta H^0 < 0$), відносяться до типу **екзотермічних**. Здійснення таких реакцій супроводжується виділенням енергії із системи у навколишнє середовище і, відповідно, спостерігається підвищення температури системи. Якщо під час реакцій запас ентальпії збільшується ($\Delta H^0 > 0$), то такі реакції відносять до типу **ендотермічних**.

Здійснення такого типу реакцій супроводжується поглинанням системою енергії із навколишнього середовища та охолодженням системи (рис. 1.1).

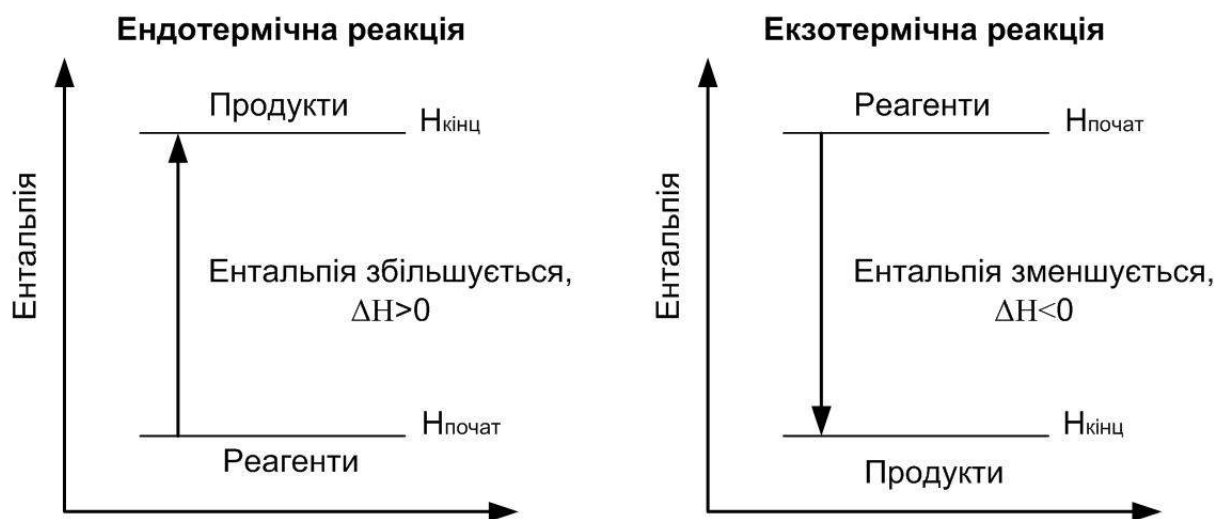


Рис.1.1. Зміна ентальпії в ендотермічних та екзотермічних реакціях

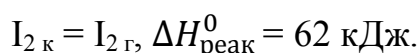
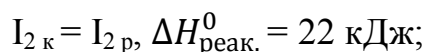
Рівняння хімічної реакції, у поєднанні з вказаним його тепловим ефектом (як зміна ентальпій, ΔH^0), має назву **термохімічного рівняння**. Теплові ефекти реакції залежать від агрегатного стану речовин, який вказують в дужках під формулою відповідної речовини у рівнянні реакції, а саме: твердий (т) або кристалічний (к), рідкий (р), газоподібний (г).

Абсолютні запаси ентальпій речовин невідомі так само, як і запас внутрішньої енергії. Зміна ентальпії у термохімічних процесах не залежить від визначення початку відліку. Тому, під час опису та аналізу енергетики хімічних реакцій застосовують умовний нуль відліку для значення **стандартних ентальпій утворення речовин** (ΔH_{298}^0).

Для індивідуальних речовин прийнято такі співвідносні значення запасу ентальпій. Стандартні ентальпії утворення простих речовин ΔH_{298}^0 (**прості реч.**) вважають рівними нулю. Причому, нульове значення приписують тільки одному точно визначеному стану цієї речовини, так званому базовому стану. Це може бути один з агрегатних станів, що зазвичай існує за 298 К. Так, для кристалічного йоду $I_{2\text{ к}}$, що є стійким за 298 К, $\Delta H_{298}^0(I_{2\text{ к}}) = 0$ кДж/моль, а для

рідкого та газоподібного йоду стандартні ентальпії утворення вже не дорівнюють нулю, а становлять $\Delta H_{298}^0(I_{2\text{ р}}) = 22 \text{ кДж/моль}$ та $\Delta H_{298}^0(I_{2\text{ г}}) = 62 \text{ кДж/моль}$.

Нульове значення стандартної ентальпії утворення мають: у газоподібному стані – H_2 , F_2 , N_2 , Cl_2 ; у рідкому стані – Br_2 , Hg ; у кристалічному стані – C (графіт), S (ромбічна), I_2 , B , P (білий), метали (Me). Стає зрозумілим, що перехід простих речовин від більш стійкого стану до менш стійкого супроводжується поглинанням енергії. Наприклад, розглядаючи нижче наведені термохімічні рівняння, з'ясовується, що при перетворенні 1 моль йоду кристалічного в 1 моль йоду рідкого при плавленні поглинається 22 кДж; перетворенню 1 моль йоду кристалічного під час сублімації відповідає поглинання 62 кДж:



Стандартна ентальпія утворення складної речовини $\Delta H_{298}^0(X)$ – це величина, яка чисельно співпадає зі зміною ентальпії при перетворенні простих речовин, що перебувають в стійкому стані за стандартних умов в 1 моль сполуки (рис.1.2).

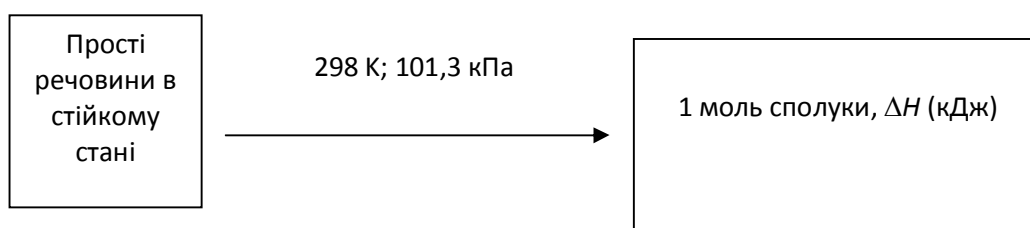
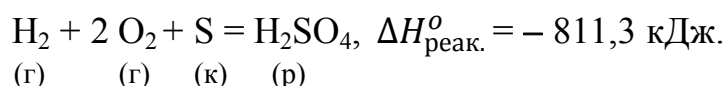
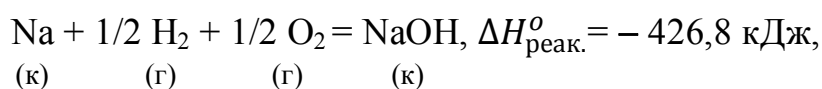


Рис.1.2. Схема, яка ілюструє поняття стандартної ентальпії утворення складної речовини, $\Delta H_{298}^0(X)$

Значення стандартних ентальпій утворення складних речовин та нестійких простих наводяться у фізико-хімічних довідниках і вимірюються в кДж/моль. У більшості випадків перетворення простих речовин у складні, як

одностадійні процеси, на практиці є нездійсненими. Тому, значення стандартних ентальпій утворення складних речовин одержують з розрахунків. Проте, при складанні термохімічних рівнянь з тепловими ефектами, яким відповідають значення ΔH^0 (складної речовини) [кДж/моль] дотримуються певного способу одержання необхідної сполуки з простих речовин. Якщо $\Delta H_{298}^0(\text{NaOH}) = -426,8$ кДж/моль, а $\Delta H_{298}^0(\text{H}_2\text{SO}_4) = -811,3$ кДж/моль, то термохімічні рівняння утворення цих сполук будуть включати зміни ентальпії, що чисельно співпадатимуть з наведеними значеннями стандартних ентальпій утворення тільки в одному випадку, а саме, при перетворенні простих речовин в 1 моль складної:



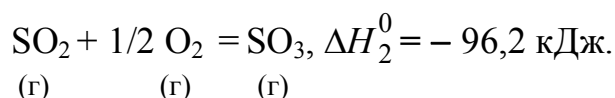
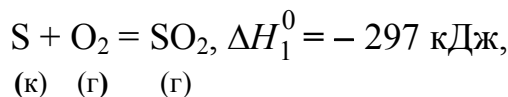
Використовуючи значення стандартних ентальпій утворення речовин, можна, не проводячи експериментального дослідження, розрахувати теплові ефекти різних хімічних реакцій. Розрахунки такого типу дозволяють здійснювати закони термохімії, які є наслідком закону збереження енергії.

1.3. Закони термохімії. Розрахунки теплових ефектів реакцій

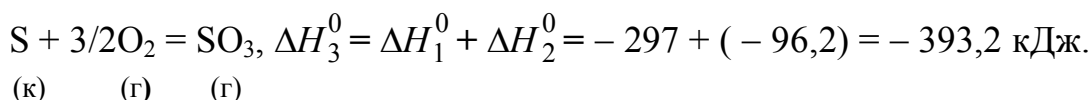
На основі багатьох дослідних даних російським вченим Г.І. Гессом у 1840 році був сформульований **основний закон термохімії**: тепловий ефект реакції залежить від природи і кількості реагентів, умов проведення реакції, початкового та кінцевого станів системи, але не залежить від числа і характеру проміжних стадій та часу здійснення перетворення.

Закон Гесса дозволяє розрахувати теплові ефекти реакцій, які з тих чи інших причин складно визначити експериментально [1]. Тепловий ефект такої реакції, практично нездійсненої як одностадійної, можна представити у вигляді алгебраїчної суми змін ентальпій її окремих проміжних стадій. Так, неможливо

одержати оксид сульфуру (VI) SO_3 безпосередньо при взаємодії сірки з киснем. Проте, одержати цей оксид можна користуючись двохстадійним перетворенням – спочатку з простих речовин одержати SO_2 , а потім доокиснити одержану сполуку до SO_3 :



При складанні двох наведених термохімічних рівнянь та їх теплових ефектів можна отримати необхідне одностадійне рівняння одержання SO_3 :



Наведений приклад підтверджує чинність закону Гесса про незмінне значення теплового ефекту для одностадійного процесу перетворення реагентів у продукти та для випадку здійснення цього самого перетворення через ряд проміжних стадій.

Користуючись табличними даними стандартних ентальпій утворення речовин, можна розрахувати тепловий ефект реакції $\Delta H_{\text{реак.}}^o$, застосувавши **перший наслідок** закону Гесса: тепловий ефект реакції ($\Delta H_{\text{реак.}}^o$), за сталого тиску та температури, дорівнює різниці між сумою стандартних ентальпій утворення продуктів реакції та сумою стандартних ентальпій утворення реагентів з урахуванням стехіометричних коефіцієнтів перед формулами речовин у рівнянні реакції.

Так, для реакції $x\text{A} + y\text{B} = q\text{C} + j\text{D}$ зміна ентальпії під час цього перетворення дорівнює:

$$\Delta H_{\text{реак.}}^o = [q\Delta H_{298}^o(\text{C}) + j\Delta H_{298}^o(\text{D})] - [x\Delta H_{298}^o(\text{A}) + y\Delta H_{298}^o(\text{B})]. \quad (1.1)$$

Розглянемо спосіб розрахунку теплового ефекту реакції на прикладі процесу термічної дисоціації калій перманганату. Для цього необхідно записати рівняння реакції та вказати під кожною речовиною значення стандартної ентальпії утворення:



Речовина	KMnO_4	K_2MnO_4	MnO_2	O_2
$\Delta H^\circ(\text{X})$ кДж/моль	- 808	- 1185	- 519	0

Відповідно до наслідку закону Гесса (рівняння (1.1)) наведемо вираз для розрахунку зміни ентальпії під час перебігу реакції:

$$\Delta H_{\text{реак.}}^\circ = [\Delta H_{298}^\circ(\text{K}_2\text{MnO}_4) + \Delta H_{298}^\circ(\text{MnO}_2) + \Delta H_{298}^\circ(\text{O}_2)] - 2\Delta H_{298}^\circ(\text{KMnO}_4) = -1185 - 519 + 0 - 2 \times (-808) = -88 \text{ кДж}.$$

Розрахунок показує, що наведений процес розкладу сполуки є екзотермічним і супроводжується виділенням енергії.

Якщо цю реакцію здійснювати у закритій системі за ізохорно-ізоермічних умов ($p, V = \text{const}$), то тепловий ефект буде відрізнятися від розглянутого для відкритої системи на величину роботи, що відповідає зміні об'єму системи ($A_{\text{мех}} = p\Delta V$). Оцінка цієї роботи здійснюється за рівнянням Клапейрона-Менделєєва. Якщо під час розглянутого перетворення кількість газу зростає на 1 моль, то виконана робота за збільшення об'єму системи дорівнює:

$$p\Delta V = \Delta n(\text{газу})RT = 1 \text{ моль} \cdot 8,31 \cdot 10^{-3} \text{ кДж/К} \cdot \text{моль} \cdot 298 \text{ К} = 2,77 \text{ кДж}.$$

Відповідно, тепловий ефект ($\text{ТЕР}_{p,V}$) цієї реакції за умови $p, V = \text{const}$ становить:

$$\text{ТЕР}_{p,V} = \Delta H_{\text{реак.}}^\circ - p\Delta V = \Delta H_{\text{реак.}}^\circ - \Delta n(\text{газу})RT = -88 - 2,77 = -90,7 \text{ кДж}.$$

Отже, відмінність теплових ефектів тієї самої реакції під час проведення її за сталої температури в ізобарних або ізохорних умовах є незначною, але

досить помітною величиною, та має враховуватись, якщо визначення потребують високої точності. В деяких випадках для матеріального балансу технологічних процесів є необхідним враховувати залежність теплового ефекту реакції від температури [2]. В таких розрахунках слід брати до уваги, що теплоємність за сталого тиску є похідною ентальпії від температури:

$$\left(\frac{dH}{dT}\right)_p = C_p.$$

Тому, зі зміни теплоємності речовини в ході реакції випливає, що:

$$\Delta H = \Delta C_p dT. \quad (1.2)$$

Проінтегрувавши рівняння (1.2) від 298 К до T , стає можливим розрахувати тепловий ефект хімічної реакції за температури T , якщо є відомим стандартний тепловий ефект реакції ΔH_{298}^0 та зміна молярної теплоємності системи за стандартної температури:

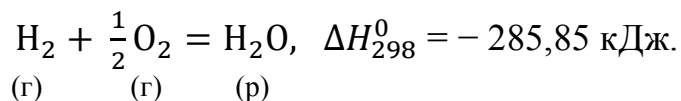
$$\Delta H_T^0 = \Delta H_{298}^0 + \int_{298}^T \Delta C_{p,T}^0 dT. \quad (1.3)$$

Рівняння (1.3) відображає зміст закону Кірхгофа. У разі припущення, що $\Delta C_{p,T}^0 \approx \Delta C_{p,298}^0$, рівняння (1.3) набуває вигляду:

$$\Delta H_T^0 = \Delta H_{298}^0 + \Delta C_{p,298}^0 (T - 298). \quad (1.4)$$

З рівняння Кірхгофа видно, що тепловий ефект хімічної реакції зі зростанням температури збільшується, якщо $\Delta C_{p,298}^0 > 0$, та зменшується, якщо $\Delta C_{p,298}^0 < 0$.

Приклад. Використовуючи зміну ентальпії для реакції, яка здійснюється за 298 К та 101, кПа:



визначте, яким буде тепловий ефект цієї реакції за температури 423 К.

Розв'язок. Наведемо у табл. 1.1. значення термодинамічних властивостей, які необхідні для розрахунків.

Таблиця 1.1.

Властивість	Речовина		
	H ₂	O ₂	H ₂ O
ΔH_{298}^0 кДж/моль	0	0	– 285,85
$C_{p,298}^0$ Дж/(моль · К)	28,83	29,37	75,30

Зміна теплоємності під час наведеної реакції становить:

$$\Delta C_{p,298}^0 = \sum(n_i C_{p,i}^0)_{\text{прод.}} - \sum(n_j C_{p,j}^0)_{\text{реак.}} = C_{p,298}^0(\text{H}_2\text{O}) - C_{p,298}^0(\text{H}_2) - \\ - \frac{1}{2} C_{p,298}^0(\text{O}_2) = 75,3 - 28,83 - (1/2) \cdot 29,37 = 31,79 \text{ Дж/К} = 3,18 \cdot 10^{-2} \text{ кДж/К}.$$

Відповідно тепловий ефект реакції за температури 423 К розраховуємо за рівнянням (1.4):

$$\Delta H_{423}^0 = \Delta H_{298}^0 + \Delta C_{p,298}^0(423-298) = -285,85 + 3,18 \cdot 10^{-2} \cdot 125 = -285,85 + 3,97 = \\ = -281,88 \text{ кДж}.$$

Відмінність теплових ефектів реакції за різних температур на 3,97 кДж - незначна, але все ж таки важлива поправка під час здійснення достатньо точних розрахунків.

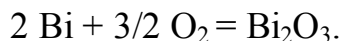
Теплові ефекти реакції завжди є пропорційними до кількості речовин, які беруть участь у хімічній взаємодії. Тому, термохімічні рівняння складають, вказуючи $\Delta H_{\text{реак.}}^0$ у розрахунку до тієї кількості речовини, яка відповідає конкретному перетворенню. Коефіцієнти в термохімічних рівняннях можуть бути як цілими, так і дробовими числами, які вказують, скільки моль, чи яка частка моль речовини брала участь у взаємодії або утворилась під час реакції.

Приклад. Скласти термохімічне рівняння, що описує взаємодію бісмуту масою 41,8 г з киснем, якщо процес супроводжується виділенням енергії у кількості 57 кДж та розрахувати значення стандартної ентальпії утворення бісмут (III) оксиду.

Розв'язок. Визначимо кількість реагуючого металу:

$$n(\text{Bi}) = \frac{m(\text{Bi})}{M(\text{Bi})} = \frac{41,8}{209} \frac{\text{г}}{\text{г/моль}} = \frac{1}{5} \text{ моль};$$

складемо рівняння реакції утворення 1 моль бісмут (III) оксиду:



З рівняння реакції утворення бісмут (III) оксиду визначимо, яка кількість кисню прореагує з металом:

$$n(\text{O}_2) = 3/4 n(\text{Bi}).$$

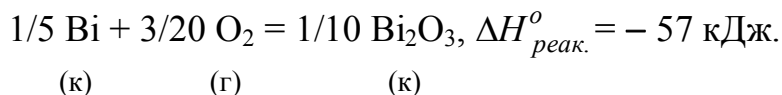
Отже, відповідно до умови:

$$n(\text{O}_2) = (3/4) \cdot (1/5) \text{ моль} = 3/20 \text{ моль}.$$

Виходячи з рівняння реакції, кількості реагуючого металу та утвореного бісмут(III) оксиду відрізняються у два рази:

$$n(\text{Bi}_2\text{O}_3) = 1/2 \cdot n(\text{Bi}) = (1/2) \cdot (1/5) = 1/10 \text{ моль}.$$

Складемо термохімічне рівняння з зазначеними кількостями реагентів та продуктів реакції:



Розрахуємо значення стандартної ентальпії утворення бісмут(III) оксиду, яка чисельно відповідає зміні ентальпії при утворенні 1 моль оксиду:

при утворенні 1/10 моль оксиду – тепловий ефект $\Delta H_{\text{реак.}}^0 = -57 \text{ кДж};$

при утворенні 1 моль оксиду – тепловий ефект $\Delta H_{\text{реак.}}^0 = ?$

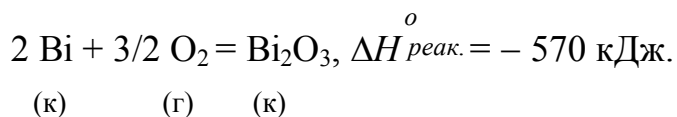
Тепловий ефект реакції утворення 1 моль бісмут (III) оксиду дорівнює:

$$\Delta H_{\text{реак.}}^0 = \frac{1 \text{ моль}(-57 \text{ кДж})}{\frac{1}{10} \text{ моль}} = -570 \text{ кДж}.$$

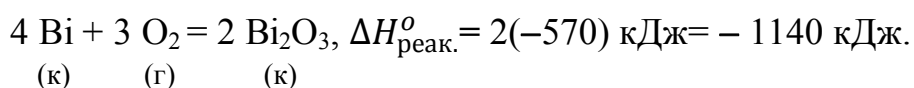
Отже, значення стандартної ентальпії утворення Bi_2O_3 співпадає з тепловим ефектом реакції утворення 1 моль цієї сполуки при взаємодії кисню та бісмуту:

$$\Delta H_{298}^0 (\text{Bi}_2\text{O}_3) = -570 \text{ кДж/моль}.$$

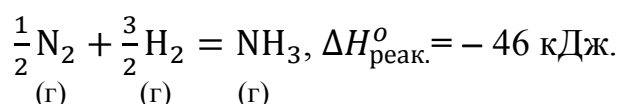
Наведемо термохімічне рівняння, що відповідає утворенню 1 моль бісмут(III) оксиду:



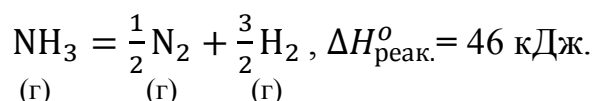
Домноживши коефіцієнти в рівнянні та тепловий ефект реакції на число, що відповідає конкретній кількості утвореного Bi_2O_3 , можна одержати інші форми запису термохімічного рівняння. Так, якщо утворюється 2 моль Bi_2O_3 , то отримуємо наступне рівняння:



Розглянемо **другий наслідок закону Гесса**. В термохімії він відомий, як **закон Лавуазьє-Лапласа**: теплові ефекти прямої та зворотної реакцій є однаковими за абсолютним значенням, але мають протилежні знаки. Наприклад, якщо відоме значення стандартної ентальпії утворення аміаку $\Delta H_{298}^o(\text{NH}_3) = -46 \text{ кДж/моль}$, то стає зрозуміло, що під час перетворення водню та азоту в 1 моль аміаку виділиться 46 кДж енергії. Термохімічне рівняння цього перетворення має вигляд:



У зворотному процесі розкладу 1 моль аміаку на прості речовини буде поглинатися енергія у кількості 46 кДж:

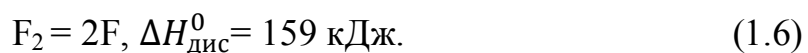
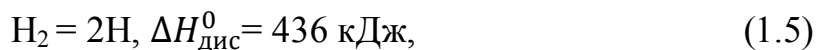


1.3.1. Термохімічна оцінка енергії хімічних зв'язків

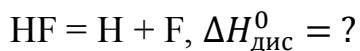
На основі термохімічних законів можна оцінити енергію хімічних зв'язків, а також інші термохімічні характеристики речовин, такі, наприклад, як теплотворна здатність палива, зміни ентальпії під час іонізації атомів та дисоціації іонних кристалів на газоподібні іони, тощо.

Енергія хімічного зв'язку оцінюється за кількістю енергії, яка поглинається під час розриву 1 моль зв'язків з утворенням атомів (гомолітичний розрив) під час здійснення такого процесу у газовій фазі.

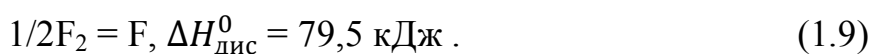
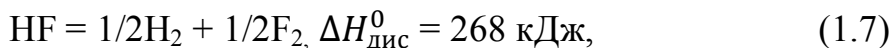
Ця величина відповідає різниці ентальпій утворення вихідної молекули та атомів під час дисоціації (атомізації) вихідної молекули на прості речовини за стандартних умов. Так, енергії зв'язків під час розпаду простих газоподібних речовин H_2 та F_2 (дод. 1, табл.Д.1) відповідають тепловим ефектам реакцій, представлених у нижче наведених термохімічних рівняннях:



На основі вказаних енергій зв'язків (рівняння (1.5) та (1.6)) і значення стандартної ентальпії утворення гідрогенфториду $\Delta H_{298}^0(HF)$ стає можливим одержати зміну ентальпії під час утворення сполуки HF з атомів, та, відповідно, оцінити енергію зв'язку $H-F$. Енергія зв'язку $H-F$ відповідає тепловому ефекту реакції розщеплення 1 моль гідрогенфториду на атоми:



Це перетворення можна здійснити у три стадії, враховуючи значення зміни ентальпій у кожному окремому процесі:



Рівняння (1.7) є розклад 1 моль сполуки на прості речовини і рівняння (1.8) та (1.9) - дисоціації простих речовин на атоми.

Після складання рівнянь (1.7) – (1.9) та відповідних теплових ефектів отримаємо:

$$HF = H + F, \Delta H_{\text{дис}}^0 = 268 + 218 + 79,5 = 565,5 \text{ кДж.}$$

Отже, енергія зв'язку Н–F у молекулі гідрогенфториду дорівнює 565,5 кДж/моль.

1.3.2. Термохімічна оцінка теплотворної здатності палива

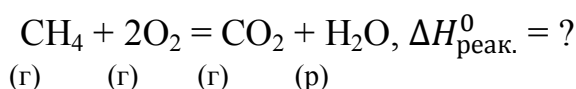
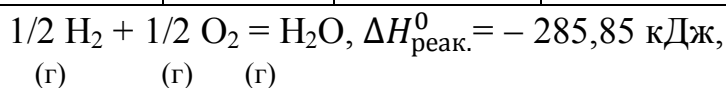
Для характеристики теплової якості різних видів палива у техніці наводять його теплотворну здатність. **Теплотворну здатність палива** визначають за зміною ентальпії (тепловий ефект) під час процесу згоряння одиниці маси (1 кг) для твердих та рідких видів палива або одиниці об'єму (1 м³) для газоподібного палива. Вона визначається методами калориметрії дослідним шляхом, але водночас може бути розрахована, виходячи з типу палива та теплових ефектів згоряння його окремих складових.

Приклад. Розрахуйте **теплотворну здатність** газової суміші, в якій об'ємна частка водню складає 60%, а метану – 40%.

Розв'язок. Складаємо термохімічні рівняння згоряння водню та метану, використовуючи значення стандартних ентальпій утворення учасників перетворень представлених у табл. 1.2:

Таблиця 1.2.

Речовина	H ₂	O ₂	H ₂ O	CO ₂	CH ₄
ΔH_{298}^0 кДж/моль	0	0	– 285,83	– 393,50	– 74,85



Розрахуємо тепловий ефект реакції за наслідком закону Гесса:

$$\begin{aligned} \Delta H_{\text{реак.}}^0 &= [2\Delta H_{298}^0(\text{H}_2\text{O}) + \Delta H_{298}^0(\text{CO}_2)] - [\Delta H_{298}^0(\text{CH}_4) + 2\Delta H_{298}^0(\text{O}_2)] = \\ &= - 890,3 \text{ кДж.} \end{aligned}$$

У 1 м^3 газової суміші відповідно до об'ємним часток компонентів міститься 600 л газу водню H_2 та 400 л газу метану CH_4 . Тоді, відповідні кількості речовин компонентів реакції становлять:

$$n(\text{H}_2) = 600 \text{ л} / 22,4 \text{ л/моль} = 26,79 \text{ моль};$$

$$n(\text{CH}_4) = 400 \text{ л} / 22,4 \text{ л/моль} = 17,86 \text{ моль}.$$

Розрахуємо теплотворну здатність палива, що дорівнює:

$$\begin{aligned} \Delta H_{\text{теплотв}}^0 &= (-285,85) \cdot n(\text{H}_2) + (-890,3) n(\text{CH}_4) = \\ &= (-285,85) \cdot 26,79 + (-890,3) \cdot 17,86 = -23550 \text{ кДж/м}^3. \end{aligned}$$

Завдання до самоконтролю

1. Дайте означення поняттям: термодинамічна, замкнута та ізольована системи, параметри і функції стану системи.
2. Що таке теплота, робота? Чи належить робота і теплота до функцій стану системи?
3. Які процеси називають ізобарними, ізохорними, ізотермічними? Які умови називають стандартними і нормальними?
4. Як формулюють і математично записують перший закон термодинаміки та його наслідки?
5. Що розуміють під поняттям внутрішня енергія, ентальпія? Який зв'язок між величинами ΔH та ΔU хімічного процесу?
6. Як змінюється ентальпія системи під час здійснення:
а) ендотермічних; б) екзотермічних реакцій?
7. Що таке стандартна ентальпія утворення сполуки? Чому дорівнює стандартна ентальпія утворення простих речовин?
8. Які рівняння називають термохімічними? Назвіть їх особливості. Сформулюйте закон Гесса, його наслідки.
9. Поясніть, як використовуючи значення стандартних ентальпій утворення речовин, можна розрахувати тепловий ефект реакції?
10. Поясніть зміст закону Лавуазьє-Лапласа.

11. Використовуючи значення стандартної ентальпії утворення $\text{SbCl}_{3(\text{r})}$ (дивись дод. 1, табл. Д.4), складіть термохімічне рівняння реакції утворення цієї сполуки з простих речовин. Яким буде тепловий ефект реакції, якщо у взаємодії брав участь газ хлор, об'ємом 89,6 л:

а) за сталого тиску $p^0 = 1,013 \cdot 10^5$ Па та $T^0 = 298$ К;

б) у калометричній бомбі за сталого об'єму та $T^0 = 298$ К.

12. Використовуючи значення стандартної ентальпії утворення $\text{TiCl}_{4(\text{r})}$, (дивись дод. 1, табл. Д.4), складіть термохімічне рівняння реакції утворення цієї сполуки з простих речовин. Яким буде тепловий ефект реакції, якщо у взаємодії брав участь газ хлор, об'ємом 5,6 л:

а) за сталого тиску $p^0 = 1,013 \cdot 10^5$ Па та $T^0 = 298$ К;

б) у калометричній бомбі за сталого об'єму та $T^0 = 298$ К.

13. Під час взаємодії за ізобарно-ізотермічних умов 78,4 л кисню з нікелем виділяється 1678 кДж. Складіть термохімічне рівняння, що відповідає наведеному в умові перетворенню. Розрахуйте:

а) масу NiO , що утворюється під час цієї реакції;

б) обчисліть значення стандартної ентальпії утворення нікол оксиду $\Delta H^0(\text{NiO}(\text{к}))$.

14. Під час взаємодії за ізобарно-ізотермічних умов 84 л газу фтору з фосфором з утворенням фосфор пентафториду PF_5 виділяється кількість енергії 478,8 кДж.

Складіть термохімічне рівняння, що відповідає наведеному в умові перетворенню. Розрахуйте:

а) кількість та масу PF_5 , що утворюється під час цієї реакції;

б) значення стандартної ентальпії утворення фосфор пентафториду $\Delta H^0(\text{PF}_{5(\text{r})})$.

15. Стандартна ентальпія утворення аміаку NH_3 складає 46 кДж/моль. Складіть термохімічне рівняння розкладу аміаку на прості речовини, якщо об'єм утвореного газу водню становить 100,8 л.

Розрахуйте:

- а) кількість та масу сполуки, яка зазнала розкладу;
- б) тепловий ефект описаного процесу.

16. Стандартна ентальпія утворення ClO_2 складає 104 кДж/моль. Складіть термохімічне рівняння розкладу ClO_2 на прості речовини, якщо об'єм утвореного газу хлору становить 39,2 л.

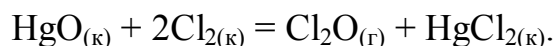
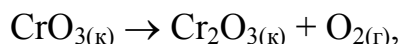
Розрахуйте:

- а) кількість та масу сполуки, яка зазнала розкладу;
- б) тепловий ефект описаного процесу.

17. Доберіть коефіцієнти в рівнянні реакції та користуючись даними у Додатку 1 (табл. Д.4). Розрахуйте тепловий ефект реакції:

- а) за сталого тиску $p^0 = 1,013 \cdot 10^5$ Па та $T^0 = 298$ К;
- б) у калометричній бомбі за сталого об'єму та $T^0 = 298$ К.

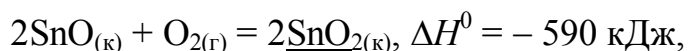
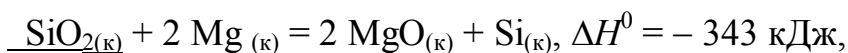
Поясніть, з виділенням чи поглинанням енергії здійснюється реакція?

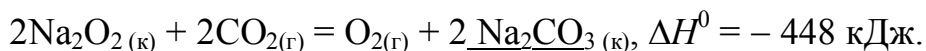
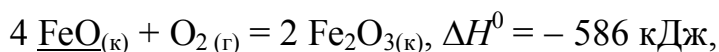
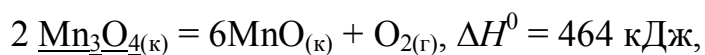


18. Складіть рівняння реакції згоряння нижче наведених речовин: C_3H_8 ; PH_3 ; CS_2 ; HCN ; N_2H_4 ; H_2Se ; CH_3OH ; $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$.

Врахуйте, що нітрогенвмісні речовини під час окиснення утворюють газ азот та водяну пару, а інші речовини окиснюються до утворення оксидів відповідних елементів. Використовуючи дані (Додаток табл. 1), розрахуйте теплові ефекти цих реакцій.

19. Виходячи з термохімічного рівняння наведеної в умові реакції та даних (Дод. 1, табл. Д.4), розрахуйте стандартну ентальпію утворення хімічної сполуки, формула якої підкреслена. Екзо- чи ендотермічною є реакція ?





Наведіть розрахунки, які дозволять пояснити, яку кількість метану CH_4 необхідно окиснити для того, щоб енергію, яка буде виділятися, можна було використати:

а) для розкладу 78,4 л HBr на прості речовини;

б) для здійснення термічного розкладу 125г CaCO_3 відповідно до рівняння:



в) щоб здійснити термічний розклад 283,8г Hg_2Cl_2 відповідно до рівняння:



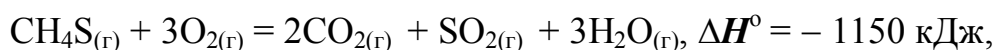
20. Складіть рівняння реакції згоряння 1 моль диметилового ефіру $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$. Користуючись інформацією, що під час згоряння 1,4 л $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ виділилося 83 кДж, поясніть:

а) які кількості $\text{CO}_{2(\text{г})}$ та $\text{H}_2\text{O}(\text{г})$ будуть утворені під час здійснення перетворення з зазначеною кількістю $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$?

б) яким буде тепловий ефект реакції окиснення 1 моль диметилового ефіру;

в) яким є значення стандартної ентальпії утворення диметилового ефіру $\Delta H^0(\text{C}_2\text{H}_6\text{O})$?

21. Використавши наведене термохімічне рівняння горіння метантиолу:



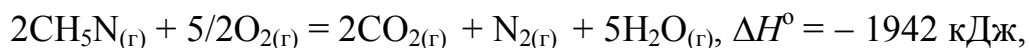
розрахуйте:

а) значення стандартної ентальпії утворення метантиолу $\Delta H^0(\text{CH}_4\text{S}(\text{г}))$;

б) який об'єм $\text{CH}_4\text{S}(\text{г})$ має бути окиснений, якщо перетворення буде супроводжуватись виділенням 230 кДж енергії?

в) які кількості $\text{CO}_{2(\text{г})}$ та $\text{H}_2\text{O}(\text{г})$ будуть утворені під час здійснення перетворення з зазначеною у пункті (б) кількістю CH_4S ?

22. Використовуючи термохімічне рівняння окиснення метиламіну:



а) розрахуйте значення стандартної ентальпії утворення метиламіну $\Delta H^\circ(\text{CH}_5\text{N}_{(\text{r})})$;

б) яка кількість метиламіну була окиснена, якщо сумарний об'єм утворених продуктів газів становить 44,8 л (н.у.) та якою буде зміна ентальпії у зазначеному перетворенні?

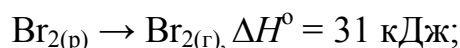
в) які кількості $\text{CO}_{2(\text{r})}$ та $\text{N}_{2(\text{r})}$ будуть утворені?

23. Застосовуючи значення енергій атомізації $\text{Cl}_{2(\text{r})}$, $\text{H}_{2(\text{r})}$ та ентальпії утворення $\text{HCl}_{(\text{r})}$, які складають відповідно 243, 436 та -92 кДж/моль, розрахуйте зміну ентальпії під час утворення $\text{HCl}_{(\text{r})}$ з атомів.

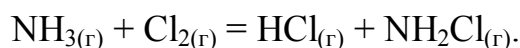
24. Енергії атомізації молекул $\text{H}_{2(\text{r})}$ та $\text{N}_{2(\text{r})}$ складають відповідно 436 та 940 кДж/моль. Розрахуйте зміну ентальпії під час утворення $\text{NH}_{3(\text{r})}$ з атомів та середню енергію зв'язку $\text{H}-\text{N}$ у молекулі аміаку.

25. Обчисліть енергію зв'язку $\text{H}-\text{O}$ в молекулі води, якщо значення стандартної ентальпії утворення води складає $-241,8$, а енергії зв'язків $\text{H}-\text{H}$ та $\text{O}=\text{O}$ дорівнюють відповідно 436 та 493,6 кДж/моль.

26. Стандартні ентальпії утворення $\text{HBr}_{(\text{r})}$ та $\text{HI}_{(\text{r})}$, відповідно, дорівнюють -36 та 26 кДж/моль. Обчисліть зміну ентальпії утворення цих речовин під час взаємодії водню з $\text{Br}_{2(\text{r})}$ та $\text{I}_{2(\text{r})}$. Під час розрахунку беріть до уваги зміну ентальпії за здійснення фазових переходів, використовуючи наведені термохімічні рівняння:



27. Застосовуючи значення енергій атомізації $\text{Cl}_{2(\text{r})}$ (243 кДж/моль) та $\text{HCl}_{(\text{r})}$ (432 кДж/моль) та значень енергій зв'язків $\text{H}-\text{N}$ (493,6 кДж/моль), $\text{Cl}-\text{N}$ (200 кДж/моль), обчисліть зміну ентальпії в реакції:



28. Застосовуючи значення енергій атомізації графіту (718 кДж/моль), $O_{2(g)}$ (493,6 кДж/моль) та енергії зв'язку $C = O$ (640 кДж/моль), обчисліть значення стандартних ентальпій утворення $CO_{(г)}$ та $CO_{2(г)}$. Порівняйте одержані значення з табличними. Назвіть можливі причини деякого розходження цих значень.

29. Застосовуючи значення енергій атомізації $Cl_{2(г)}$, графіту та стандартної ентальпії утворення $CCl_{4(г)}$, які складають відповідно 243, 718 та -135 кДж/моль, визначте енергію зв'язку $Cl - C$ в молекулі CCl_4 .

1.4. Вчення про ентропію

1.4.1. Загальні закони опису макроскопічних рівноважних станів систем

Стан будь-якої системи можна охарактеризувати двома способами:

1) вказавши значення безпосередньо змінюваних параметрів (наприклад, для індивідуальних речовин – тиск і температуру), 2) вказавши для кожної частинки її миттєві властивості (положення і швидкість). Перший спосіб характеризує *макростан* системи, другий – її *мікростан*.

Опис стану системи на основі оцінки поведінки ансамблю частинок, що перебувають у взаємодії, та виявляють, як єдине ціле, якісно нові властивості (відмінні від тих, що могли бути в кожній окремої частинки) є предметом дослідження **статистичної фізики**.

Висновки, зроблені за допомогою статистичних методів, інформують лише тільки про найбільш ймовірні стани [2]. У разі наявності в системі значного числа частинок (порядку сотень мільярдів), ймовірність реалізації передбаченого статистикою стану стає настільки великою, що, практично, прогноз стає дійсністю. Ймовірність відхилення від найбільш ймовірного стану є настільки малою, що можна говорити про неможливість такого відхилення.

Термодинамічна ймовірність стану системи W визначається набором мікростанів, за допомогою яких вона може бути реалізована. W оцінюється колосальними величинами, так як системи, з якими доводиться мати справу, містять величезну кількість частинок, а шість координат кожної частинки (їх миттєві просторові координати x, y, z та миттєві імпульси mv_x, mv_y, mv_z) внаслідок невинного руху частинок зазнають безперервних змін.

Загалом, в кожний момент часу реалізація системи є більш ймовірною через будь-який мікростан з рівномірним хаотичним розміщенням частинок порівняно з можливістю знаходження у стані з найбільш впорядкованим розміщенням частинок. Тобто, кожна система намагається перейти із стану з меншою термодинамічною ймовірністю до стану з більшою термодинамічною ймовірністю. Чим більш невинпорядкованим є молекулярно-атомний стан частинок в системі, тим більшим є набір можливих мікростанів, через який він реалізується, а, відповідно, термодинамічна ймовірність стану оцінюється досить значною величиною. Навпаки, чим більш впорядкованим є макростан системи, тим меншим є число мікростанів, які реалізують даний макростан, а термодинамічна ймовірність такого стану оцінюється значно меншим значенням.

Дуже велике значення величини W^* робить незручним її застосування. Однак, цю незручність легко усунути шляхом введення параметра, однозначно пов'язаного з W . Для цього прологарифмуємо W з наступним множенням $\ln W$ (для додання розмірності) на константу Больцмана. Іншими словами, введемо величину **ентропії** (від грец. «тропо» – перетворення):

$$S = k \ln W = \frac{R}{N_0} \ln W, \quad (1.10)$$

де R – універсальна газова стала (8,314 Дж/К·моль) і N_0 – число Авогадро. Ентропія є екстенсивною властивістю та її, подібно V, U, H й іншим величинам, прийнято відносити до 1 молю речовини. У рівнянні (1.10) ентропія, як легко бачити, виражена в Дж/К.

Вивчимо систему, яка містить 1 моль (г-атом) парів свинцю. Відповідно до його газоподібного стану W для нього величезна і S велика. Зниження температури викличе зменшення W , тобто числа способів реалізації даного стану. Відповідно до рівняння (1.10) зменшиться $S_{\text{рб}}$. Перетворення $\text{Pb}(г)$ у $\text{Pb}(р)$ призведе до ізотермічного падіння W , а разом з тим і S . Це зменшення S буде значним, оскільки конденсація призведе до різкого скорочення допустимих варіацій положення і швидкості руху атомів Pb , – на зміну хаосу приходить структурований ансамбль частинок (рідина, як відомо, характеризується ближнім порядком). Подальше охолодження $\text{Pb}(р)$ призводить до повільного, але прискореного (з падінням температури) зменшення W , а тому й зменшення S . Монотонність падіння порушиться в момент досягнення температури кристалізації. Стрибкоподібне зменшення W (і S) при твердінні менше, ніж при конденсації, – відбувається перехід від ближнього порядку до дальнього. Охолодження $\text{Pb}(к)$ спричинить суттєве зменшення W , а разом з нею і S . Якби був здійснений процес повільного охолодження $\text{Pb}(к)$ до абсолютного нуля температур (що неможливо), то, довівши температуру свинцю до 0 К, ми отримали б $W = 1$ – всі частинки виявилися б «вмерзлими» у вузли кристалічної ґратки. У цю мить відповідно до рівняння (1.10.), $S = 0$. Викладені міркування ілюструються рис. 1.3.

Таким чином, ентропія є мірою неупорядкованості стану речовини. Всі зміни, які призводять до зростання безладу (збільшення W), призводять і до зростання S . Це нагрівання, плавлення, випаровування (рис.1.3), а також сублімація, перетворення кристалів у аморфне тіло, модифікаційний перехід у стан, стійкий до високої температури; це і розширення газів, і розчинення солей у воді, та багато інших процесів, зокрема, що супроводжуються зростанням об'єму. Навпаки, всі процеси, пов'язані зі збільшенням впорядкованості, тобто протилежні перерахованим, у тому числі охолодження, твердіння, конденсація, стиснення, кристалізація з розчинів, супроводжуються зменшенням ентропії.

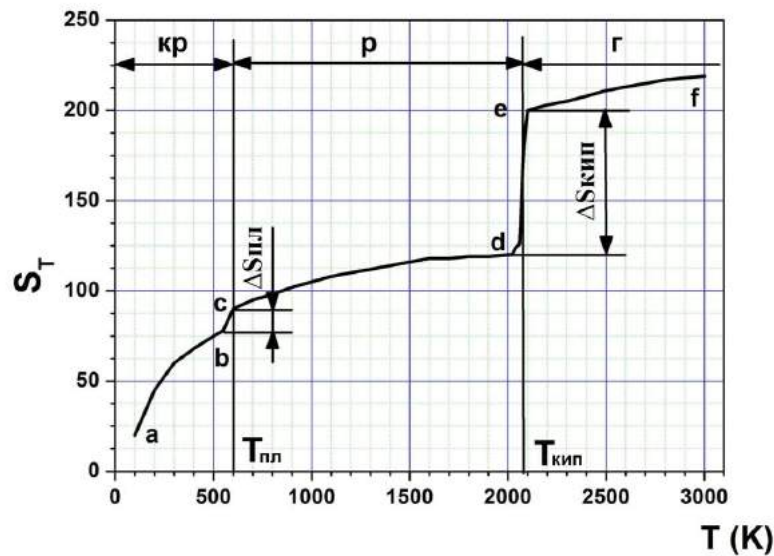


Рис.1.3. Залежність ентропії свинцю від температури за $p = 101,3$ кПа:
 ab – нагрівання кристалів; bc – плавлення; cd – нагрівання рідини; de – кипіння;
 ef – нагрівання газу; $\Delta S_{пл}$ – зміна ентропії при плавленні; $\Delta S_{пар}$ – зміна ентропії при
 пароутворенні

1.4.2. Термодинамічне визначення ентропії з принципу розсіювання енергії

Окрім статистичного визначення ентропії, розглянемо тлумачення її з точки зору термодинамічних уявлень [3]. Такий підхід легко проілюструвати, розглянувши зміну ентропії під час оборотного ізотермічного розширення ідеального газу, якщо проходить перехід від стану $p_1 V_1$ до стану $p_2 V_2$. Це такий процес, під час якого тиск всередині системи у будь-який момент розширення лише незначно перевищує зовнішній тиск. Підвищивши зовнішній тиск на деяке мале значення можна перевести систему в рівноважний стан. Тоді, робота, яка здійснюється, дорівнює:

$$A = - p \Delta V. \quad (1.11)$$

Здійснивши інтегрування виразу (1.11), одержимо:

$$A = - \int_{V_1}^{V_2} p \Delta V = - \int_{V_1}^{V_2} n R T \frac{dV}{V} = - n R T \ln \frac{V_2}{V_1} = - n R T \ln \frac{P_1}{P_2} \quad (1.12)$$

За умови ізотермічного розширення $\Delta T = 0$, $\Delta U = 0$, відповідно з першим законом термодинаміки, кількість здійсненої роботи за зміною об'єму дорівнює кількості теплоти, поглиненої газом з навколишнього середовища:

$$A = -Q \text{ та } Q = nRT \ln \frac{V_2}{V_1} . \quad (1.13)$$

Отже, з рівняння (1.13) отримаємо:

$$\frac{Q}{T} = nR \ln \frac{V_2}{V_1} . \quad (1.14)$$

У разі збільшення об'єму газу його молекули стають розміщені більш рівномірно та неупорядковано, а тому відношення об'ємів можна замінити відношенням термодинамічних ймовірностей двох станів. У разі розміщення N молекул газу в об'ємах V_1 та V_2 відношення двох ймовірностей записується як:

$$\frac{V_2^N}{V_1^N} = \frac{W_2}{W_1} . \quad (1.15)$$

Якщо прологарифмувати обидві частини рівняння (1.15), отримуємо вираз:

$$N \ln \frac{V_2}{V_1} = \ln \frac{W_2}{W_1} . \quad (1.16)$$

Після домноження обох частин виразу (1.16) на сталу Больцмана k , одержуємо:

$$kN \ln \frac{V_2}{V_1} = k \ln \frac{W_2}{W_1} = \Delta S . \quad (1.17)$$

Оскільки, $kN_0 = R$ та $n = N/N_0$, де N_0 – стала Авогадро, то одержимо наступний вираз для зміни ентропії:

$$\Delta S = nR \ln \frac{V_2}{V_1} = k \ln \frac{W_2}{W_1} . \quad (1.18)$$

Виходячи з рівнянь (1.14) та (1.18), приходимо до важливого висновку, що зміна ентропії системи відповідає поглинутій теплоті, віднесеної до абсолютної температури, за якої здійснювався оборотний довільний перехід:

$$dS = \delta Q_{\text{обор}} / T .$$

Тобто $\frac{\delta Q}{T}$ є повним диференціалом функції стану ентропії. Тому, під час переходу між двома фіксованими станами «1» та «2», що можуть бути зв'язані

послідовністю оборотних змін, зростання ентропії системи визначається виразом:

$$\int_1^2 \frac{dQ}{T} = S_2 - S_1 = \Delta S,$$

а тому, вся підведена теплота використовується системою на здійснення максимальної роботи. Будь-яку частину системи можна повернути до вихідного стану, не спричиняючи змін у середовищі:

$$\delta Q_{\text{обор}} = T\Delta S = dU + p\Delta V. \quad (1.19)$$

У разі здійснення необоротного переходу, кількість теплоти, що поглинається системою, буде меншою, оскільки не вся вона може бути використана на здійснення максимальної роботи. Усі необоротні процеси супроводжуються розсіюванням енергії, тобто переходом до стану системи зі зменшенням її корисного запасу. Тоді робота, що може бути здійснена у необоротному процесі, буде меншою за максимально можливу внаслідок зростання ентропії у самій системі. Енергія, яка могла б перетворитися у роботу, але не перетворюється, стає знеціненою, перетворюючись у менш корисний вид, яким може бути теплота будь-якої системи (зв'язана енергія TS) [2]. Повернути систему з кінцевого стану в початковий можливо тільки витративши додаткову енергію (дивись рівняння (1.19)):

$$\begin{aligned} \delta Q_{\text{необор}} &< T\Delta S > dU + p\Delta V; \\ \delta Q_{\text{необор}} &< \delta Q_{\text{обор}}. \end{aligned}$$

Проілюструємо чинність наведених вище висновків на прикладі опису ізотермічного розширення ($T=300\text{ K}$) 0,85 моль ідеального одноатомного газу, що спочатку знаходився під тиском 15 атм, а потім тиск стає 1 атм. Розрахуємо здійснену за цих умов роботу розширення та зміну ентропії, якщо процес проходить: а) оборотно та б) проти зовнішнього тиску 1 атм.

$$\begin{aligned} -Q = \delta A &= -nR T \ln \frac{p_1}{p_2} = -(0,85 \text{ моль}) \cdot [8,31 \text{ Дж}/(\text{K} \cdot \text{моль})] \cdot (300 \text{ K}) \cdot \ln(15/1) = \\ &= -5749,6 \text{ Дж}. \end{aligned}$$

За кількістю розсіяної теплоти обчислимо зміну ентропії:

$$\Delta S = Q_{\text{обор}}/T = 5749,6 \text{ Дж} / 300 \text{ К} = 19,16 \text{ Дж/К}.$$

Застосування рівняння (1.18) дає такий самий результат зміни ентропії:

$$\Delta S = nR \ln \frac{V_2}{V_1} = nR \ln \frac{p_1}{p_2}, \quad (1.20)$$

$$\Delta S = (0,85 \text{ моль}) \cdot [8,31 \text{ Дж/(К} \cdot \text{моль)}] \cdot \ln(15/1) = 19,16 \text{ Дж/К}.$$

У разі здійснення необоротного процесу $A = -p(V_2 - V_1)$, де p – зовнішній тиск. Оскільки,

$$V_1 = \frac{nRT}{p_1} \text{ та } V_2 = \frac{nRT}{p_2},$$

а в системі СІ $1 \text{ атм} = 101325 \text{ Н/м}^2$, то проведена робота становить:

$$\begin{aligned} \delta A &= -p(V_2 - V_1) = -p_2(V_2 - V_1) = -nRTp_2 \left(\frac{1}{p_2} - \frac{1}{p_1} \right) = \\ &= - (0,85 \text{ моль}) \cdot [8,31 \text{ Дж/(К} \cdot \text{моль)}] \cdot (300 \text{ К}) \cdot (101325 \text{ Н/м}^2) \times \\ &\times [(1/101325 \text{ Н/м}^2) - (1/(15 \cdot 101325 \text{ Н/м}^2))] = -19778,9 \text{ Дж}. \end{aligned}$$

Зміна ентропії так само, як і під час необоротного процесу, становить:

$$\begin{aligned} \Delta S &= nR \ln \frac{V_2}{V_1} = nR \ln \frac{p_1}{p_2} = (0,85 \text{ моль}) \cdot [8,31 \text{ Дж/(К} \cdot \text{моль)}] \cdot \ln(15/1) = \\ &= 19,16 \text{ Дж}. \end{aligned}$$

Отже, зміна ентропії, як і будь-якої функції стану, є однаковою за здійснення процесу як оборотного, так і необоротного. Суттєвою різницею є те, що під час оборотного процесу результуюча зміна ентропії у довіллі дорівнює нулю. Тоді як під час необоротного процесу, спостерігається зростання ентропії. Проте кількість теплоти, що поглинається системою в необоротному процесі є меншою ніж під час оборотного.

В ізольованій системі $\delta Q_{\text{необор}} = 0$, а тому за здійснення необоротного переходу $T\Delta S > 0$ і, відповідно, за $T \neq 0$ має виконуватись умова $\Delta S > 0$.

Як наслідок, стає можливим обґрунтувати зміст другого закону термодинаміки [3]. Існує декілька підходів до формулювання цього закону:

1. Кожна система, у довільних перетвореннях має змінюватись так, щоб досягати стану з більшою термодинамічною ймовірністю (Г. Льюїс).

2. Під час здійснення необоротних процесів в ізольованих системах запас ентропії має зростати та, досягнувши максимального значення, стає незмінним.

3. Неможливо побудувати машину, що за здійснення циклічного переходу перетворювала б теплоту в роботу не залишаючи при цьому ніяких змін в оточуючих тілах (М. Планк).

4. Довільні процеси супроводжуються зменшенням корисної енергії та, відповідно, зростанням ентропії. Перебіг процесу у системі припиняється, якщо корисна енергія системи досягає мінімального значення, а ентропія стає в той самий час максимальною (У. Томпсон (Кельвін)).

5. Енергія Всесвіту є сталою, ентропія Всесвіту зростає, наближаючись до максимуму (Р. Клаузіус).

1.4.3. Третій закон термодинаміки

Наприкінці XIX сторіччя роботи В.Нернста довели, що при наближенні до температури абсолютного нуля теплоємності кристалічних тіл стають нескінченно малими:

$$\lim_{T \rightarrow 0} \Delta C_p = 0.$$

Тому, ніколи не реалізується можливість охолодити тіло так, щоб його температура досягла абсолютного нуля. Ще більш узагальненим є твердження, що за наближення температури до абсолютного нуля зміни внутрішньої енергії та ентальпії є незалежними від зміни температури:

$$C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p \text{ та } C_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_v.$$

Виходячи з термодинамічного тлумачення ентропії, оскільки чинним є співвідношення:

$$\delta Q_{\text{обор}} = T \Delta S = dH = C_p dT, \quad \frac{C_p}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p, \quad (1.21)$$

стає обґрунтованим ствердження, що наближення теплоємності кристалічних тіл до нуля за $T = 0$ означає, що і значення ентропії цих тіл також наближуються до нуля. Також процеси, які здійснюються за температур, близьких до абсолютного нуля, мають проходити без зміни ентропії:

$$\lim_{T \rightarrow 0} \Delta S = 0.$$

В подальшому М. Планк робить наступний висновок, який тепер відомий як **третій закон термодинаміки**: всяка речовина має додатній ентропійний запас, лише за $T=0\text{K}$ для бездефектних кристалів, які знаходяться у рівноважному стані, утворених елементарними комірками, що в точності періодично повторюються у тривимірному просторі, ентропія набуває нульового значення:

$$\lim_{T \rightarrow 0} S_{\text{ід кр.}} = 0.$$

Цей закон легко пояснити, застосовуючи підхід статистичної фізики до змісту запасу ентропії за Больцманом. Ідеально впорядкований кристал за $T=0\text{ K}$ реалізується лише одним можливим способом розміщення частинок, тобто $W = 1$, а $k \ln W = 0$, відповідно, $S_0(\text{ідеальн.кр}) = 0$.

Третій закон термодинаміки дає точку відліку ентропійних запасів речовин за стандартних умов. Стандартний запас ентропії – це абсолютний запас ентропії 1 моль речовини за стандартних умов, S_{298}^0 (Дж/К·моль). Значення стандартних ентропій для ряду простих речовин та сполук наведені у дод. 1, табл. Д.5.

Значення S_{298}^0 гідратованих йонів обчислюються в одиницях умовної шкали, в якій S_{298}^0 йона гідрогену у вигляді стандартного розчину приймається за нуль.

Під час переходу від 0 К до 298 К, зміна запасу ентропії ідеальних кристалічних речовин за ізобарних умов за визначенням (1.21) оцінюється як:

$$dS = C_p \frac{dT}{T}. \quad (1.22)$$

Після інтегрування рівняння (1.22) від T_0 до T_{298} одержуємо стандартні ентропійні запаси кристалічних речовин:

$$S_T^0 = \int_0^{298} C_p \frac{dT}{T} = \int_0^{298} C_p d \ln T. \quad (1.23)$$

1.4.4. Ентропія та природа речовини

За даного агрегатного стану величина S_{298}^0 є тим більшою, чим більше атомів міститься в молекулі, так як ускладнення молекули означає «збагачення» рухів молекули (зростання числа поступальних, обертальних і коливальних ступенів свободи). Ось два приклади:

S_{298}^0 , Дж/К·моль.....	$S(\text{г})$	$S_2(\text{г})$	$S_6(\text{г})$	$S_8(\text{г})$	
	167,752	228,08	377	444	'
S_{298}^0 , Дж/К·моль	$\text{UCl}_2(\text{к})$	$\text{UCl}_3(\text{к})$	$\text{UCl}_4(\text{к})$	$\text{UCl}_5(\text{к})$	$\text{UCl}_6(\text{к})$
	79	159	198,4	243	285,8

Для аморфних тіл значення S_{298}^0 більше, ніж для кристалічних, оскільки структура перших менш впорядкована:

S_{298}^0 , Дж/К·моль	SiO_2	SiO_2	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$	
	(а – кварц)	(скло)	(к)	(скло)	.
	41,85	46,9	189,6	202,1	

Стандартна ентропія кристалічних тіл є тим більшою, чим вони м'якші, бо жорсткість структури відповідає порівняно невеликим значенням W . Прикладом є наступний ряд металів:

S_{298}^0 , Дж/К·моль	Ti	Bi	Pb	Cs
	30,63	56,9	64,82	84,37

Найменшу ентропію з усіх простих речовин має алмаз ($S_{298}^0 = 2,369$ Дж/К·моль), що природно, бо це найтвердіша речовина. Карбіди, бориди, нітриди, сіліциди й інші дуже тверді речовини, навіть багатоатомні, вирізняються невеликою ентропією:

S_{298}^0 , Дж/К·моль	B_4C	Be_3N_2
	27,08	50,22

На величині ентропії позначається і ступінь компактності та дисперсності речовин: так, для $\text{Ni}(\text{OH})_2$ з середнім розміром частинок 10^{-4} см $S_{298}^0 =$

$= 79,93 \pm 0,63$ Дж/К·моль, а для частинок розміром 10^{-6} см $S_{298}^0 = +81,6 \pm 0$, Дж/К·моль.

Речовини в розчині, як правило, мають більшу ентропію, ніж у чистому стані (при розчиненні, зазвичай, переважають процеси неупорядковування):

S_{298}^0 , Дж/К·моль	ZnCl_2 (к)	ZnCl_2 (роз)
	111,49	158,57

Для речовин однотипної природи можна очікувати аналогічної зміни S_{298}^0 , причому збіг ентропій буде тим точнішим, чим більш схожими є речовини за складом та структурою. При цьому, порівняння стандартних ентропійних запасів для простих речовини та їх сполук, слід розглядати, як для елементів-аналогів в періодичній системі елементів Д.І. Менделєєва.

Так, в II підгрупі для металів s-родини при збільшенні порядкового номеру S_{298}^0 зростає:

S_{298}^0 , Дж/К·моль	Be (к)	Mg (к)	Ca (к)	Sr (к)	Ba (к)	Ra (к)
	9,54	32,63	41,72	52,3	60,7	71,1

В ряду сполук з Гідрогеном елементів p-родини V підгрупи також спостерігається зростання S_{298}^0 при збільшенні порядкового номеру елемента:

S_{298}^0 , Дж/К·моль	H_3N (г)	PH_3 (г)	AsH_3 (г)	SbH_3 (г)
	192,68	210,25	223,02	233,02

Якщо вибрати сполуки елементів, металів та неметалів, розташованих у періодичній системі по діагоналі, то виявиться, що їх S_{298}^0 будуть приблизно однаковими:

S_{298}^0 , Дж/К·моль	CaI_2 (к)	SrBr_2 (к)
	145,30	135,6

Складніша зміна ентропії за періодами. На прикладі четвертого періоду хід зміни S_{298}^0 показаний на рис. 1.4. Спочатку ентропія дещо зменшується – перехід від м'якого калію до твердого хрому, – потім залишається приблизно на одному рівні (декілька підвищуючись для порівняно м'яких цинку і селену), після чого різко зростає – перехід до газоподібних бром та криптону.

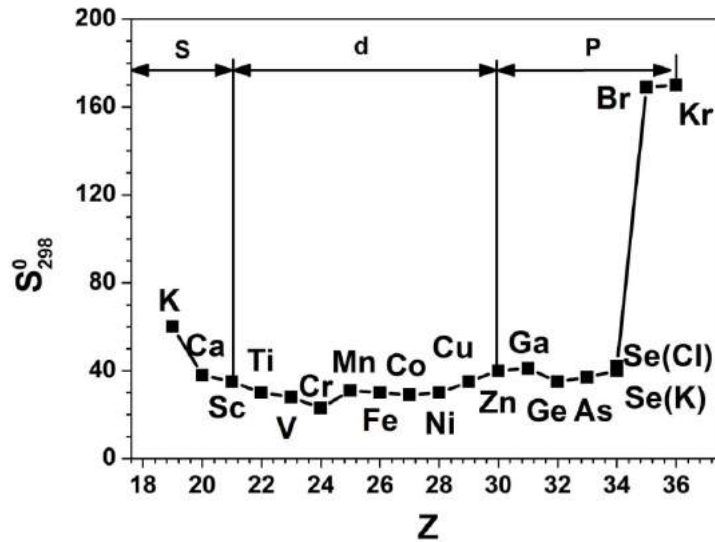


Рис.1.4. Залежність стандартної ентропії S^0_{298} від порядкового номера елементів Z четвертого періоду

1.4.5. Деякі закономірності зміни ентропії

Зміна ентропії ΔS , як і зміна будь-якої функції стану $\Delta \Phi$, не залежить від шляху процесу, а визначається вихідним і кінцевим станами системи. Як і для $\Delta \Phi$, слід розрізняти зміст величини $\Delta S = S_{II_2} - S_{II_1}$, обумовленої зміною параметра II (наприклад, $\Delta S = S_{T_2} - S_{T_1}$) і величини ΔS , обумовленої зміною стану речовин або їх перетворенням, тобто $\Delta S_{ф.п}$ або $\Delta S_{х.р.}$.

Так, можна показати [2], що залежність ентропії від температури, об'єму і тиску виражається відповідно рівняннями:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p = \frac{c_p}{T}, \quad (1.24)$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V, \quad (1.25)$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p, \quad (1.26)$$

які відповідають послідовному зростанню S з T (так як $C_p > 0$), зростанню S з V (так як ізохорне нагрівання викликає підвищення тиску, тобто $(\partial p / \partial T)_V > 0$) і

падінню S з p (ізобарне нагрівання супроводжується розширенням, тобто $(\partial V/\partial T)_p > 0$). Для розрахунків за цими формулами необхідно користуватися значеннями $C_p=f(T)$, $p=f(T)$ за $V=\text{const}$ і $V=f(T)$ за $p=\text{const}$.

Перехід від S_{298}^0 до S_T^0 здійснюють після інтегрування рівняння (1.24) від T_{298} до T . У підсумку приходимо до виразу, який пов'язує значення ентропії за температури T зі значенням ентропії за стандартної температури 298 К:

$$S_T^0 = S_{298}^0 + \int_{298}^T \frac{C_p dT}{T}. \quad (1.27)$$

Якщо можна знехтувати залежністю $C_p = f(T)$, то рівняння (1.27) переходить у вираз:

$$S_T^0 \cong S_{298}^0 + C_p^0 \ln \frac{T}{298,15}.$$

Перехід від $S_{p_1}^0$ до $S_{p_2}^0$ здійснюють за рівнянням (1.20):

$$S_p^0 = nR \ln \frac{V_2}{V_1} = nR \ln \frac{p_1}{p_2}.$$

Величини зміни ентропії під час фазового переходу $\Delta S_{\text{ф.п}}$ можна знайти за рівнянням:

$$\Delta S_{\text{ф.п}} = \frac{\Delta H_{\text{ф.п}}}{T_{\text{ф.п}}}, \quad (1.28)$$

де $\Delta H_{\text{ф.п}}$ і $T_{\text{ф.п}}$ – відповідно, зміна ентальпії і температура даного рівноважного фазового перетворення.

$\Delta S_{\text{ф.п}}$ змінюється в досить широких межах – від невеликих величин (порядку 0,4 Дж/К·моль) для перетворення речовин з аморфного стану в кристалічний до десятків ентропійних одиниць для сублімації, причому, очевидно, що

$$\Delta S_{\text{субл}} > \Delta S_{\text{пар}} \gg \Delta S_{\text{пл}} > \Delta S_{\text{кр.п}} \cong \Delta S_{\text{ам} \rightarrow \text{к}}.$$

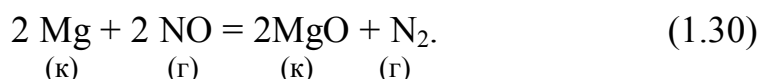
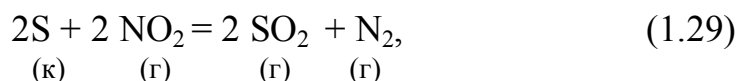
Уявлення про порядок величин $\Delta S_{\text{ф.п}}$ дають наведені в табл. 1.3 значення цієї характеристики для різних процесів.

Таблиця 1.3. Стандартні ентропії та $(S_{298}^0)_{\text{ф.п}}$ для деяких речовин (Дж/К × моль)

Речовина	S_{298}^0	Речовина	S_{298}^0	$(\Delta S_{298}^0)_{\text{ф. п}}$
В (к)	5,86	В (ам)	6,53	0,67
С (алмаз)	2,369	С (графіт)	5,742	3,373
H ₂ O (к)	~48,1	H ₂ O (р)	70,10	~22,0
HNO ₃ (р)	155,68	HNO ₃ (г)	266,96	111,28
N ₂ O ₅ (к)	178,3	N ₂ O ₅ (г)	355,7	177,4
AgNO ₃ (к)	140,95	AgNO ₃ (роз)	219,88	78,93

Під час реакцій найбільш неупорядкованою поведінкою частинок характеризуються речовини у газоподібному стані. Тому, якісно зробити висновок про зміну ентропії під час здійснення реакції, можна за оцінкою зміни кількості газів у перетворенні. Внесок ентропійних запасів речовин у конденсованому стані (рідини, кристали) не беруть до уваги при якісній оцінці зміни ентропії, оскільки значення стандартних ентропійних запасів таких речовин є на порядок менший порівняно із значеннями ентропії газів. Якщо $\Delta n_{\text{x.p}}^{\text{г}} > 0$ ($\Delta V_{\text{x.p}} > 0$), то і $\Delta S_{\text{x.p}} > 0$; якщо $\Delta n_{\text{x.p}}^{\text{г}} < 0$ ($\Delta V_{\text{x.p}} < 0$), то і $\Delta S_{\text{x.p}} < 0$; якщо, нарешті, $\Delta n_{\text{x.p}}^{\text{г}} = 0$ ($\Delta V_{\text{x.p}} = 0$), то і $\Delta S_{\text{x.p}} \approx 0$.

Наприклад, потрібно оцінити зміну ентропії для наведених процесів:



Зміна кількості газів під час здійснення реакції (1.29):

$$\Delta n(\text{газів}) = n(\text{газ. прод.}) - n(\text{газ. реаг.}) = 3 - 2 = 1 \text{ моль.}$$

Збільшення кількості газів при проходженні цієї реакції свідчить про зростання неупорядкованості частинок системи та перехід до стану з більшим ентропійним запасом, $\Delta S^0 > 0$.

Оцінка зміни кількості газів під час здійснення реакції (1.30):

$$\Delta n(\text{газів}) = n(\text{газ. прод.}) - n(\text{газ. реаг.}) = 1 - 2 = -1 \text{ моль.}$$

Зменшення кількості газів під час реакції свідчить про перехід системи до стану з більш впорядкованим способом розміщення частинок, тому такий перехід супроводжується зменшенням ентропії, $\Delta S^0 < 0$.

Якісні оцінки щодо зміни ентропії під час здійснення вище розглянутих реакцій підтверджуються здійсненням розрахунків $\Delta S_{x,p}$ з використанням стандартних ентропійних запасів речовин – учасників перетворення:

Для хімічної реакції зміна ентропії дорівнює різниці сум стандартних ентропійних запасів продуктів та реагентів (з урахуванням стехіометричних коефіцієнтів):

$$\Delta S_{x,p} = \sum i S_{298}^0(n_{prod}) - \sum j S_{298}^0(n_{reag}).$$

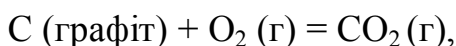
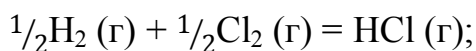
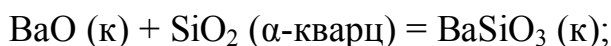
Так, для наведеного хімічного перетворення, яке описується рівнянням (1.21) одержуємо:

$$\begin{aligned} \Delta S_{x,p}^0 &= (2 S_{298}^0(\text{SO}_2) + S_{298}^0(\text{N}_2)) - (2 S_{298}^0(\text{NO}_2) + 2 S_{298}^0(\text{S})) = \\ &= 2 \cdot 248,1 + 191,5 - 2 \cdot 240,45 - 2 \cdot 31,88 = 142,94 \text{ Дж/К}. \end{aligned}$$

Зміна ентропії під час здійснення хімічного перетворення, яке описується рівнянням (1.22) складає:

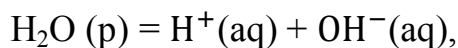
$$\begin{aligned} \Delta S_{x,p}^0 &= (2 S_{298}^0(\text{MgO}) + S_{298}^0(\text{N}_2)) - (2 S_{298}^0(\text{NO}) + S_{298}^0(\text{Mg})) = \\ &= 2 \cdot 26,94 + 191,5 - 2 \cdot 210,62 - 32,55 = -208,41 \text{ Дж/К}. \end{aligned}$$

Для нижче наведених процесів:

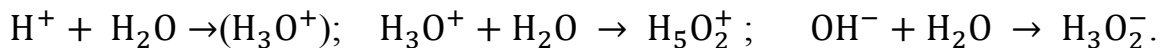


єдиною спільною ознакою є те, що всі вони здійснюються без зміни кількості газів ($\Delta n_{x,p}^2 = 0$), а тому є близькими до ізоентропійних ($\Delta S_{x,p} \approx 0$). Так, точні розрахунки зміни ентропії підтверджують такий висновок, а саме відповідні значення $\Delta S_{x,p}$ складають: $-2,5$; $10,04$ і $2,900$ Дж/К.

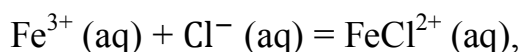
Чутливість $\Delta S_{x,p}$ до структурних змін можна показати на прикладі взаємодій, що відбуваються в розчинах, починаючи з йонізації води:



для якої $\Delta S_{298}^0 = -80,98$ Дж/Кмоль (хоча одна частинка розпадається на дві). Цей результат пояснюється гідратацією йонів-продуктів дисоціації, тобто упорядкуванням системи в результаті перебігу процесів:

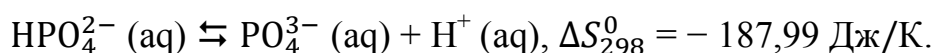
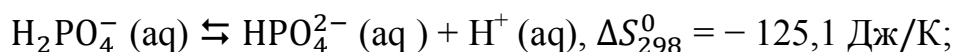
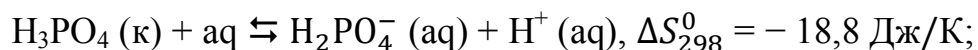


Навпаки, взаємодія



що є процесом комплексоутворення, супроводжується зростанням ентропії ($\Delta S_{\text{x.p}}^0 = 105,236$ Дж/К), хоча з двох частинок виходить одна – позначається вплив дегідратації йонів, які беруть участь у з'єднанні.

Для ступінчастої дисоціації фосфатної кислоти маємо:

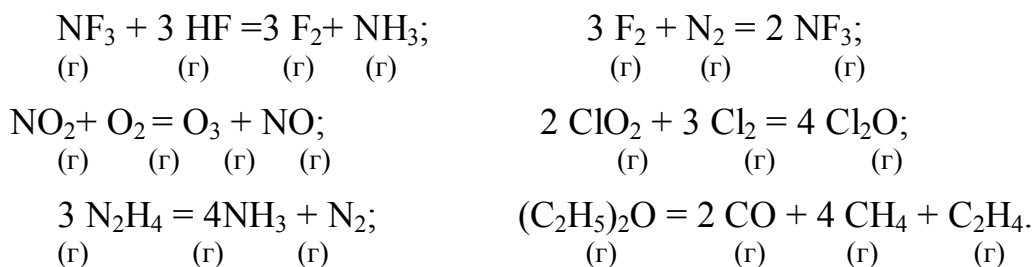


Тобто всі три процеси проходять зі зменшенням ентропії; зростання ж абсолютного значення ΔS обумовлене посиленням гідратації зі зростанням заряду аніонів – продуктів процесу дисоціації.

Завдання до самоконтролю

1. Поясніть зміст поняття «термодинамічна ймовірність стану системи».
2. У чому полягає зміст термодинамічної функції ентропія?
3. Як, базуючись на підходах статистичної фізики, можна знайти запас ентропії системи?
4. У чому полягає зміст третього закону термодинаміки? Що називається стандартним ентропійним запасом речовини?
5. Як визначити зміну ентропії у хімічній реакції та фізичному процесі?
6. Сформулюйте другий закон термодинаміки, як критерій здійснення довільного процесу в ізольованих системах.

7. Зробіть висновок без здійснення розрахунків, під час проходження яких з наведених реакцій: а) ентропія зростає; б) ентропія зменшується; в) запас ентропії залишається майже незмінним ?



8. Аналізуючи вказані термодинамічні умови різних агрегатних станів, розташуйте наведені системи у порядку зростання запасу ентропії:

- а) 1 моль H_2O (р) за 100°C та $101,3$ кПа;
- б) 1 моль H_2O (к) за 0°C та $101,3$ кПа;
- в) 1 моль H_2O (р) за 0°C та $101,3$ кПа;
- г) 1 моль H_2O (г) за 100°C та $101,3$ кПа;
- д) 1 моль H_2O (р) за 25°C та $101,3$ кПа;
- е) 1 моль H_2O (г) за 100°C та $50,65$ кПа.

9. Використовуючи наведені у таблиці термодинамічні характеристики газоподібних речовин 1 та 2 однакового складу $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$, зробіть висновок, яка з речовин є диметиловий ефір CH_3OCH_3 , а яка – етиловий спирт $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$. В обґрунтуванні врахуйте особливості структури молекул, які можуть бути співставлені з стандартним запасом ентропії, а також різну термодинамічну стійкість представлених речовин.

	$\Delta H^\circ(\text{X})$ кДж/моль	$S^\circ(\text{X})$ Дж/моль·К	$\Delta G^\circ(\text{X})$ кДж/моль
Речовина 1	- 234,81	282,6	- 168,28
Речовина 2	- 184	267,1	- 112,93

1.5. Термодинамічні критерії перебігу хімічних процесів

1.5.1. Енергія Гіббса

Серед багатьох задач, що включені до розгляду термодинаміки, деякі є для хіміків виключно важливими. Так, термодинаміка дозволяє на основі проведення розрахунків передбачити можливість перебігу тієї чи іншої реакції, якщо задано умови проведення перетворення. Використання такого підходу дозволяє удосконалити проведення наукового дослідження, уникнути помилок та зайвої витрати часу під час повсякденної експериментальної роботи.

Обґрунтування можливості здійснення процесу базується на «нульовому постулаті» термодинаміки. Відповідно до цього твердження, доволіно можуть проходити такі перетворення у системах, коли відбувається наближення системи до найбільш вигідного стану – рівноважного термодинамічного.

Перехід системи до рівноважного стану під час перебігу процесів є можливим, якщо в системі існує рушійна сила переходу. Такою рушійною силою для хімічних реакцій є наявність хімічної спорідненості між учасниками взаємодії. Оцінка рушійної сили взаємодії оцінюється тією частиною внутрішньої енергії системи, яка може бути використана на виконання корисної роботи.

Виконану корисну роботу δA^* , яка здійснюється у системі за встановлених умов, можна визначити з використанням **різниці значень $d\Phi$** характеристичних функцій стану (**термодинамічних потенціалів**) для кінцевих та початкових станів переходу. Яка саме термодинамічна функція буде виконувати роль термодинамічного потенціалу, залежить від умов за яких перебуває досліджувана система [4].

Так, можна характеризувати стан системи, застосовуючи два змінні параметри стану – тиск та об'єм та дві змінні термодинамічні функції стану: ентропію та температуру. Якщо фіксувати значення двох параметрів із вище

зазначених, то можна з'ясувати, яка з функцій у кожному випадку буде виявляти властивості термодинамічного потенціалу.

На здійснення корисної роботи піде лише та частина внутрішньої енергії, що не враховує запас зв'язаної енергії системи, а також теплообмін та роботу за зміни тиску (механічну роботу):

$$\delta A^* = -dU + TdS - pdV.$$

Якщо сталими будуть значення V та S , то корисна робота буде дорівнювати диференціалу внутрішньої енергії:

$$\delta A^* = -dU.$$

Тобто, внутрішня енергія в даному випадку є термодинамічним потенціалом.

У випадку сталості значень p та S корисна робота буде дорівнювати диференціалу ентальпії:

$$\delta A^* = -d(U + PV) = -dH.$$

Тобто, ентальпія є в даному випадку термодинамічним потенціалом.

Якщо сталими будуть значення V та T , то термодинамічним потенціалом буде функція «енергія Гельмгольца», F (ізохорно-ізотермічний потенціал):

$$\delta A^* = -d(U - TS) = -dF,$$

$$F = U - TS.$$

Термодинамічна функція «енергія Гельмгольца», оцінює ту частину внутрішньої енергії системи, яка за ізохорно-ізотермічних умов може бути використана на виконання корисної роботи, без врахування зв'язаної енергії системи, та енергії, що йде на теплообмін.

Якщо сталими будуть значення p та T , то термодинамічним потенціалом буде функція «енергія Гіббса», G (ізобарно-ізотермічний потенціал):

$$\delta A^* = -d(U - TS + pV) = -dG,$$

$$U - TS + pV = G = H - TS. \quad (1.31)$$

Термодинамічна функція «енергія Гіббса», оцінює ту частину внутрішньої енергії системи, яка за ізобарно-ізотермічних умов може бути

використана на виконання корисної роботи, без врахування зв'язаної енергії системи, та енергії, що йде на теплообмін та механічну роботу.

Оцінка корисної роботи дозволить сформулювати умову досягнення термодинамічної рівноваги за різних умов переходу.

За ізобарно-ізотермічних умов термодинамічний критерій довільного проходження процесу полягає у **зменшенні енергії Гіббса**:

$$dG < 0, \text{ тобто } (G_{\text{кінець}} < G_{\text{початок}}),$$

$$-dG = \delta A^* > 0.$$

Перебіг процесу є **довільним**, якщо виконується умова:

$$dG < 0 \text{ чи } \Delta G < 0. \quad (1.32)$$

Встановленню рівноваги відповідає умова:

$$dG = 0 \text{ чи } \Delta G = 0. \quad (1.33)$$

Якщо процес є **нездійсненим**, то це визначається з умови:

$$dG > 0 \text{ чи } \Delta G > 0. \quad (1.34)$$

За ізохорно-ізотермічних умов термодинамічний критерій **довільного** проходження процесу полягає у **зменшенні енергії Гельмгольца**:

$$dF < 0, \text{ тобто } (F_{\text{кінець}} < F_{\text{початок}}),$$

$$-dF = \delta A^* > 0.$$

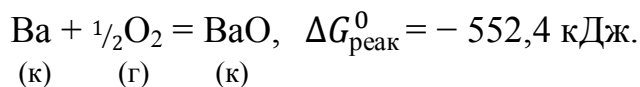
У подальшому розгляді визначальний критерій оцінки можливості здійснення хімічних перетворень за ізобарно-ізотермічних умов базується на розрахунку зміни енергії Гіббса. Відносно оцінки можливості взаємодії речовин можна сказати, вживаючи термін, висхідний до алхімії, що спад G служить мірою хімічної спорідненості.

Абсолютні значення енергії Гіббса речовин невідомі. Використовують співвідносну шкалу енергій Гіббса утворення речовин. За домовленістю вважають, що для простих речовин, які знаходяться за стандартних умов в стійкому стані енергія Гіббса утворення дорівнює нулю:

$$\Delta G_{298}^0, (\text{проста речовина}) = 0.$$

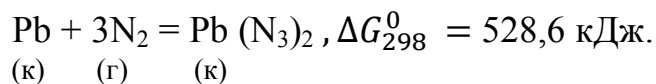
Енергія Гіббса утворення складних речовин чисельно співпадає зі зміною енергії Гіббса при перетворенні простих речовин у 1 моль складної речовини за $p = 101,3$ кПа та $T = 298$ К. Значення ΔG_{298}^0 , утворення різних речовин, радикалів та йонів, визначені у кДж/моль можна знайти в довідникових таблицях.

Розглянемо декілька прикладів. Значення стандартної енергії Гіббса утворення барій оксиду $\Delta G_{298}^0(\text{BaO}) = -552,4$ кДж/моль. Відповідно, взаємодія барію та кисню буде супроводжуватись суттєвим зменшенням запасу енергії Гіббса

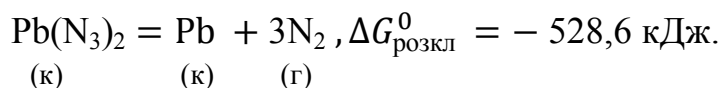


Отже, барій буде окиснюватися не тільки у чистому кисні, тобто за $p_{\text{O}_2} = 101,3$ кПа, але й за меншого тиску кисню, наприклад, на повітрі або навіть у суміші, що містить зовсім небагато O_2 .

Якщо значення енергії Гіббса утворення плюмбум азиду є позитивним і за абсолютною величиною дуже велике $\Delta G_{298}^0(\text{Pb}(\text{N}_3)_2) = 528,6$ кДж/моль, то синтез плюмбум азиду з простих речовин є неможливим. Нemoжливий не тільки за $p_{\text{N}_2} = 101,3$ кПа, але й за будь-якого, як завгодно високого, його тиску:



Із застосування закону Лавуазьє-Лапласа стає очевидним, що довільним має бути процес розпаду азиду свинцю на прості речовини, оскільки така реакція буде супроводжуватись зменшенням запасу енергії Гіббса:



Існує чимало хімічних сполук, наприклад N_2O , NO_2 , N_2O_4 , N_2O_3 , N_2O_5 , ClO_2 , ClO_3 , Cl_2O_7 і багато інших сполук, зокрема борани та силани, які можна отримати лише непрямим шляхом, $\Delta G_{298}^0 > 0$. Проте, ці сполуки можуть існувати як завгодно довго, а їх розпад на прості речовини не здійснюється попри виконання умови $\Delta G_{298, \text{розкл}}^0 < 0$.

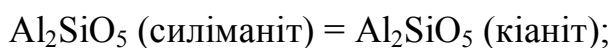
Наступні приклади стосуються якісного аналізу зміни енергії Гіббса під час фазових переходів. Висновки можуть бути обґрунтовані з інформації відносно термодинамічної стійкості води у різних фазових станах за сталого тиску та різних температур. Чинними є такі твердження:- оскільки нижче 0°C лід є стійкішим за воду, то переохолоджена вода повинна кристалізуватися, а такий процес має проходити зі зменшенням енергії Гіббса; – за 0°C вода і лід знаходяться в рівновазі ($\Delta G_{273, \text{крист}}^0 = 0$); за температури вищої, ніж температура плавлення льоду стійкішою є вода у рідкому стані ($\Delta G > 0$):

$$\text{H}_2\text{O} (\text{p}), = \text{H}_2\text{O} (\text{к}), p = 101,3 \text{ кПа}, t = -5^{\circ}\text{C}, \Delta G < 0;$$

$$\text{H}_2\text{O} (\text{p}), = \text{H}_2\text{O} (\text{к}), p = 101,3 \text{ кПа}, t = 0^{\circ}\text{C}, \Delta G = 0;$$

$$\text{H}_2\text{O} (\text{p}), = \text{H}_2\text{O} (\text{к}), p = 101,3 \text{ кПа}, t = 5^{\circ}\text{C}, \Delta G > 0.$$

Обговорюючи кількісну зміну енергії Гіббса під час фазових перетворень ($\Delta G_{\text{ф.п}}^0$) та стандартні значення ΔH_{298}^0 та S_{298}^0 речовин у різних агрегатних станах, виявляється наступне [3]. Якщо під час пароутворення і сублімації суттєво відрізняються значення стандартних ентальпій утворення речовини та їх ентропійні запаси, то енергія Гіббса під час цих процесів змінюється порівняно мало. Дійсно, якщо, наприклад, для $\text{H}_2\text{O} (\text{р})$ і $\text{H}_2\text{O} (\text{г})$ молярні $(\Delta H_{298}^0)_{\text{утв}}$ відрізняються більш ніж на 43,9 кДж ($> 15\%$), а їх S_{298}^0 - більш ніж на 117 Дж/(К моль) ($> 60\%$), а тому ентальпійний і ентропійний доданки в значній мірі компенсують один одного і, як підсумок, $(\Delta G_{298}^0)_{\text{утв}}$ різняться всього лише на 8 кДж ($< 4\%$). Але при плавленні та при переходах аморфний - кристалічний стани, кристалічний I - кристалічний II стани, якщо $\Delta S_{\text{ф.п}}$ незначна ($\Delta V_{\text{ф.п}} \cong 0$), то ΔH_{298}^0 і ΔG_{298}^0 співмірні. Так, для модифікаційного перетворення:

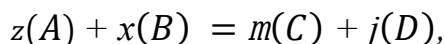


$$(\Delta H_{298}^0) = -5,4, \text{ а } (\Delta G_{298}^0) = -1,76 \text{ Дж/моль.}$$

Як і будь-яка термодинамічна функція, енергія Гіббса є функцією стану, тобто її зміна не залежить від шляху проведення процесу та часу його здійснення, а визначається лише початковим та кінцевим станом системи.

Для того, щоб можна було визначити зміну енергії Гіббса під час хімічного перетворення $\Delta G_{\text{проц}}^0$ необхідно, щоб всі ΔG_i були віднесені до однакових стандартних умов. Нагадаємо, що величини енергії Гіббса ΔG_{298}^0 (ΔG_T^0) утворення даної речовини за даної температури (298,15 К або T) відповідають: для газів $p = 101,3$ кПа (властивості ідеального газу), для індивідуальних твердих і рідких тіл – їхньому стану в чистому вигляді за $p = 101,3$ кПа, а для компонентів розчину (в тому числі для йонів) $c_{\text{іону}} = 1$ моль/л (властивості нескінченно розведеного розчину). Для хімічного процесу величина ΔG_{298}^0 відповідає умові, коли парціальні тиски (концентрації) всіх реагентів протягом всього процесу залишаються незмінними та рівними одиниці. Звичайно, що ця умова має на увазі постійний склад реакційної суміші, тобто відповідає припущенню, що кількість всіх речовин у реакційній зоні незрівнянно більша кількості тих, які прореагували й утворили речовини за рівнянням реакції, що й забезпечує сталість $p_i(c_i)$ протягом всього процесу.

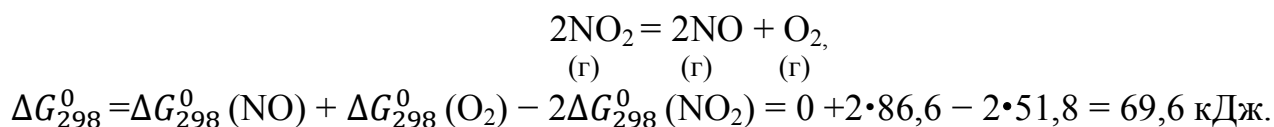
Зміну енергії Гіббса у хімічній реакції можна розрахувати як різницю сум стандартних енергій Гіббса утворення продуктів та реагентів з урахуванням кількостей речовин, які визначають за стехіометричними коефіцієнтами. Так, для хімічної реакції:



зміна енергії Гіббса розраховується відповідно виразу:

$$\Delta G = (m \Delta G_{298}^0(C) + j \Delta G_{298}^0(D)) - (z \Delta G_{298}^0(A) + x \Delta G_{298}^0(B)). \quad (1.35)$$

Наприклад, використавши стандартні значення енергій Гіббса утворення учасників реакції (дивись дод., табл. Д.6), проведемо розрахунок зміни енергії Гіббса для наведеної реакції та визначимо чи можливе її здійснення за стандартних умов:



Отже, зростання енергії Гіббса показує, що за стандартних умов в наведеному напрямку процес не може здійснюватись.

Стандартну зміну енергії Гіббса під час здійснення реакції можна обчислити застосувавши інший спосіб – розрахувавши за стандартних умов зміни ентропії та ентальпії і використавши рівняння (1.31), яке пов’язує зміни трьох термодинамічних функцій за 298 К:

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T^0 \Delta S^0. \quad (1.36)$$

Наведений спосіб розрахунку враховує вплив на можливість здійснення процесів як **ентальпійного ΔH** , так і **ентропійного факторів - $T\Delta S$** . Під час наближення до рівноважного стану запас ентальпії має зменшуватись ($\Delta H < 0$). Тоді, досягається стан системи з мінімальним запасом енергії. В цей час частинки системи намагаються утворити більш складні утворення з посиленою взаємодією частинок. Іншим сприятливим фактором наближення до стану рівноваги буде збільшення запасу ентропії в системі ($\Delta S > 0$), при цьому спостерігається перехід до стану з більшою невпорядкованістю і посилюється тенденція до роз’єднання частинок, тобто подрібнення більш складних частинок на простіші ($-T\Delta S < 0$).

Аналізуючи можливість виконання термодинамічного критерію здійснення процесу ($\Delta G < 0$) за стандартних умов ($T^0 = 298 \text{ К}$, $p = 101,3 \text{ кПа}$), стає зрозумілим наступне.

1. Якщо обидва фактори і ентальпійний, і ентропійний сприяють довільному здійсненню процесу, тоді алгебраїчні значення обох факторів характеризуються знаком «-». Складання обох від’ємних за значенням величин цих факторів завжди даватиме необхідне для проходження процесу зменшення енергії Гіббса (див. табл.1.4).

2. Якщо один з факторів сприяє наближенню до рівноваги, а інший – несприятливий, тоді зменшення енергії Гіббса як визначальний критерій можливості проходження процесу може бути досягнений за переважної дії сприятливого фактору (див. табл.1.4).

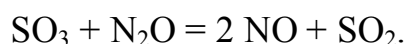
3. Чим більше величина ($\Delta H - T\Delta S$) відрізняється від нуля, тим більше система віддалена від стану рівноваги. Якщо ($\Delta H - T\Delta S$) < 0 , тим

більшим має бути прагнення вихідних речовин до взаємодії, або навпаки, якщо $(\Delta H - T\Delta S) > 0$, то до взаємодії більшим має бути прагнення продуктів реакції (див. табл.1.4).

Таблиця 1.4.

Сприятлива дія фактору	Несприятлива дія фактору	Умова здійснення за стандартних умов
$\Delta H^0 < 0, \Delta S^0 > 0; -T^0\Delta S^0 < 0$	відсутні	$\Delta G^0 < 0$
$\Delta H^0 < 0$	$\Delta S^0 < 0$ $-T^0\Delta S^0 > 0$	$\Delta G^0 < 0$ за умови переважного впливу ентальпійного фактору $ \Delta H^0 > -T^0\Delta S $
$\Delta S^0 > 0$ $-T^0\Delta S^0 < 0$	$\Delta H^0 > 0$	$\Delta G^0 < 0$ за умови переважного впливу ентропійного фактору $ \Delta H^0 < -T^0\Delta S $

Приклад. Розрахуйте стандартні зміни ентальпії, ентропії та енергії Гіббса для наведеної реакції:



Зробіть висновок:

– чи є можливим за стандартних умов проходження реакції в наведеному в умові напрямку;

– як впливають ентропійний та ентальпійний фактори на здійснення процесу.

Розв’язок: для розрахунку зміни ентальпії та ентропії використаємо значення стандартних ентальпій утворення учасників реакції та їх значення стандартних ентропійних запасів, що наведені в табл.1.5.

Таблиця 1.5.

Речовина	SO ₃	N ₂ O	SO ₂	NO
Стандартні ентальпії утворення $\Delta H^0(X)$ кДж/моль	-395	82	-297	90,4
Стандартні ентропійні запаси $S^0(X)$ Дж/К•моль	256	220	248	210,6

Розрахуємо за наслідком закону Гесса зміну ентальпії та зміну ентропії під час перебігу реакції:

$$\begin{aligned}\Delta H^{\circ} &= 2 \Delta H^{\circ}(\text{NO}) + \Delta H^{\circ}(\text{SO}_2) - \Delta H^{\circ}(\text{SO}_3) - \Delta H^{\circ}(\text{N}_2\text{O}) = \\ &= 2 \cdot 90,4 + (-297) - 82 - (-395) = 196,8 \text{ кДж}; \\ \Delta S^{\circ} &= 2 S^{\circ}(\text{NO}) + S^{\circ}(\text{SO}_2) - S^{\circ}(\text{SO}_3) - S^{\circ}(\text{N}_2\text{O}) = \\ &= 2 \cdot 210,6 + 248 - 256 - 220 = 193,2 \text{ Дж/К}.\end{aligned}$$

Наведемо розрахунок зміни енергії Гіббса:

$$\Delta G^{\circ} = \Delta H^{\circ} - 298 \cdot \Delta S^{\circ}.$$

При здійсненні розрахунку потрібно одержати значення ΔG° у кДж. Для цього переведемо одержане значення зміни ентропії в одиниці співрозмірні до зміни ентальпії. Тоді:

$$\begin{aligned}\Delta S^{\circ} &= 196,8 \cdot 10^{-3} = -0,197 \text{ кДж/К}, \\ \Delta G^{\circ} &= 196,8 - 298 \cdot 0,197 = 139,2 \text{ кДж}.\end{aligned}$$

Отже, під час процесу спостерігається збільшення запасу енергії Гіббса. Це свідчить про неможливість довільного здійснення реакції за стандартних умов. Вплив ентропійного фактору є сприятливим для здійснення процесу ($\Delta S^{\circ} > 0$; $-T^{\circ}\Delta S^{\circ} < 0$, а тому це призводить до зменшення запасу енергії Гіббса). Вплив ентальпійного фактору є несприятливим ($\Delta H^{\circ} > 0$, це призводить до збільшення запасу енергії Гіббса). Дія несприятливого ентальпійного фактору за $T^{\circ} = 298 \text{ К}$ переважає сприятливий вплив ентропійного фактору, а тому здійснення процесу є неможливим:

$$(\Delta G^{\circ} > 0; \underbrace{|\Delta H^{\circ}|}_{+} > \underbrace{|-T^{\circ}\Delta S^{\circ}|}_{-}).$$

Таким чином, можливим є здійснення процесу у зворотному напрямку, під час якого енергія Гіббса буде зменшуватись:



Беручи до уваги, що нерівність (1.24) служить критерієм здійснення процесу, а спад G – мірою хімічної спорідненості, слід водночас знову звернути

увагу на існування численних реакцій, які не реалізуються на практиці всупереч виконання умови $\Delta G < 0$. Реакційноспроможна сукупність речовин знаходиться в загальмованому стані, внаслідок кінетичних особливостей, а саме: значна енергія активації; складний механізм проміжних стадій. Прикладом може бути горіння різних органічних сполук, що потребує ініціювання за підвищення температури.

1.5.2. Аналіз впливу підвищення температури на можливість здійснення процесу

При проведенні реальних хімічних процесів часто є важливим підібрати оптимальний температурний режим для їх перебігу. Найчастіше в інженерній практиці проводять термодинамічний аналіз здійснення перетворення за різних температурних режимів.

Так, за підвищення температури відносно стандартної можливо розрахувати зміну запасу енергії Гіббса відповідно до наближеного співвідношення:

$$\Delta G_T^0 = \Delta H_{298}^0 - T\Delta S_{298}^0. \quad (1.37)$$

Чинність такого розрахунку базується на нехтуванні залежностями ΔH^0 і ΔS^0 від T . Ці припущення відповідно до рівняння (1.37) мало позначаються на точності обчислення ΔG_T^0 , втім похибка розрахунку тим менша, чим менший інтервал $298 \text{ К} \div T, \text{ К}$. Зазвичай, рівність (1.37) справедлива за відсутності агрегатних перетворень у реагентів розглянутого температурного інтервалу.

Розглянемо більш детально рівняння, яке дозволяє встановити лінійну залежність зміни ΔG_T за підвищення температури відносно стандартної:

$$\Delta G_T = \Delta H_T - T\Delta S^0.$$

Аналіз показує, що зміна енергії Гіббса ΔG_T лінійно змінюється за зміни температури. За підвищення температури вище за стандартну ($T > 298 \text{ K}$) значно зростає вплив ентропійного фактору $|-T^\circ \Delta S| \rightarrow \max$. Зміна ентальпії лише незначною мірою залежить від температури, тому вважається, що:

$$\Delta H^\circ \approx \Delta H_T \quad (T > 298 \text{ K}).$$

Тоді, розглянувши графічну залежність $\Delta G = f(T)$, можна показати як впливатиме зростання температури на визначення можливості чи неможливості здійснення реакції.

В координатах $\Delta G = y$, $T = x$ рівняння (1.37) є прямою лінією $y = b + ax$, кут нахилу якої до осі температур задає знак ΔS° . Вплив зміни температури на

ΔG_T буде тим суттєвішим, чим більшим є за абсолютним значенням величина ΔS° . В схематичній формі ці узагальнення ілюструються на рис. 1.5. Верхня частина поля рисунку – це область недозволених процесів. Нижня частина – область дозволених процесів. У граничних випадках, коли $\Delta S = 0$ або $\Delta H = 0$, необхідна умова протікання процесів – виконання нерівностей, відповідно $\Delta H < 0$ і $\Delta S > 0$; іншими словами, ізоентропійні процеси можуть бути тільки екзотермічними, а ізоентальпійні – завжди повинні протікати зі зростанням ентропії. Очевидно, що екзотермічними були б будь-які процеси за $T = 0 \text{ K}$.

Аналізуючи вплив підвищення температури на ймовірність проходження перетворень можна зробити наступні узагальнення.

1. Підвищення температури сприяє проходженню процесів, в яких $\Delta S > 0$, а $G_T \rightarrow \min$.

Екзотермічні реакції, які проходять зі збільшенням запасу ентропії є **термодинамічно необоротними**. За підвищення температури ймовірність їх перебігу зростає ($|\Delta G| \rightarrow \max$) (рис.1.5, а). Вони проходять до завершення, якщо один з реагентів повністю вступив у взаємодію. Продукти такого процесу неможливо перетворити на реагенти, навіть застосовуючи суттєві зміни температури та тиску. У **термодинамічно необоротних процесах** зміна енергії

Гіббса має складати досить суттєве від'ємне значення $\Delta G_T^0 < -100$ кДж. Прикладами необоротних реакцій можуть бути вибухи бризантних речовин та детонаторів, розклад пероксидних сполук, горіння порохів. Здійснення ендотермічних процесів ($\Delta H^0 > 0$), в яких $\Delta S > 0$, стає можливим за $T \gg 298$ К, бо сприятлива дія ентропійного фактору перекидає несприятливий вплив ентальпійного фактору $|\Delta H_{298}^0| < |-T\Delta S|$ (рис.1.5, а,б).

2. Підвищення температури не сприяє проходженню процесів, які супроводжуються зменшенням ентропії. Якщо $\Delta S^0 < 0$, тоді за $T > 298$ К $G_T \rightarrow \max$. За деякої температури настільки переважатиме несприятлива дія ентропійного фактору, що може змінитися знак ΔG_m з «-» на «+» (рис. 1.5, в) (процес з дозволеного стане недозволеним, тобто відбудеться зміна напрямку його здійснення: $|-T\Delta S^0| > |\Delta H_{298}^0|$).

Процеси, для яких за підвищення температури спостерігається зміна знаку ΔG з «-» на «+» або з «+» на «-» мають назву **термодинамічно оборотних**. Тобто, для таких процесів є характерним за $T \rightarrow \max$ зміна напрямку перебігу внаслідок зростання впливу ентропійного фактору (сприятливого чи несприятливого).

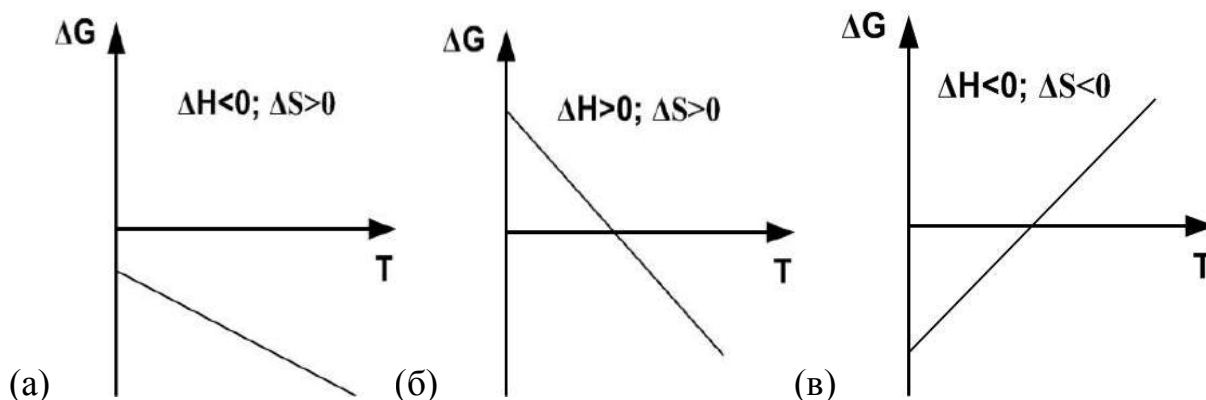


Рис.1.5. Залежність зміни енергії Гіббса від температури:

- а) реакція відбувається в прямому напрямку за будь-яких температур (необоротна реакція);
- б) реакція відбувається в прямому напрямку за високих температур (оборотна реакція);
- в) реакція відбувається в прямому напрямку за низьких температур (оборотна реакція)

Більш уточнені розрахунки залежностей $\Delta G_p = f(T)$ та $\Delta G_T = f(P)$ потребують врахування зміни ентропії за умови підвищення температури для ізобарного процесу, а для ізотермічного процесу – зміни об'єму речовин та в разі збільшення тиску [1].

Такі залежності можна встановити, здійснивши диференціювання функції G за усіма параметрами:

$$dG = dU + p dV + V dp - T dS - S dT,$$

або враховуючи, що для оборотного процесу $T dS = dU + p dV$, отримуємо вираз:

$$dG = -S dT + V dp. \quad (1.38)$$

З останнього випливає:

$$\left[\frac{\partial(\Delta G)}{\partial T} \right]_p = -\Delta S, \quad (1.39)$$

$$\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial P} \right)_T = \Delta V. \quad (1.40)$$

Очевидно, з аналізу формул (1.39; 1.40), під час перетворень зміни G від T (за $p = \text{const}$) і G від p (за $T = \text{const}$) будуть тим значнішими, чим більше, відповідно, змінюється ентропія (об'єм) продуктів відносно реагентів. Зокрема, криві $G_p = f(T)$ і $G_T = f(p)$ крутіші для пари, ніж для рідини ($S^r \gg S^p$, $V^r \gg V^p$), а останні у кілька разів крутіші, ніж для кристалів ($S^p > S^k$, $V^p > V^k$).

У випадку $\Delta S > 0$ під час ізобарного процесу спостерігається зменшення енергії Гіббса за підвищення температури та, навпаки, у випадку $\Delta S < 0$ за підвищення температури енергія Гіббса зростає під час ізотермічного процесу, якщо $\Delta V > 0$. У разі $\Delta V < 0$ спостерігається зростання енергії Гіббса за підвищення тиску та зменшення енергії Гіббса за зменшення тиску.

Залежності змін ентальпії та ентропії від зміни температури детально обґрунтовуються в курсах фізичної хімії. Проведення необхідних розрахунків для визначення ΔG_T^0 з урахуванням температурних змін ΔH_T^0 та ΔS_T^0 потребує застосування значень молярних теплоємностей речовин-учасників перетворення [2]. У підсумку температурна залежність енергії Гіббса визначається з рівняння наведеного у вигляді:

$$\Delta G_T^\circ = \Delta H_{298}^\circ - T\Delta S_{298}^\circ + \int_{298}^T \Delta C_p dT - \int_{298}^T \Delta C_p \frac{dT}{T}.$$

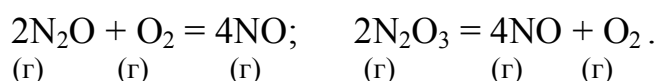
Після інтегрування цього рівняння, враховуючи, що теплоємність є сталою за зміни температури, отримуємо рівняння другого наближення для розрахунку ΔG_T° :

$$\Delta G_T^\circ = \Delta H_{298}^\circ - T\Delta S_{298}^\circ + \Delta C_p (T - 298) - T\Delta C_p \ln T/298.$$

Завдання до самоконтролю

Поясніть зміст термодинамічної функції енергія Гіббса.

1. Що називається стандартною енергією Гіббса утворення хімічної сполуки? Які властивості сполук вона характеризує? Наведіть приклади.
2. Якими способами можна визначити зміну енергії Гіббса у хімічній реакції? Які висновки можна зробити, якщо вона відома?
3. Сформулюйте термодинамічний критерій довільного здійснення процесів за ізобарно-ізотермічних умов.
4. Як впливають ентальпійний та ентропійний фактори на значення та знак зміни енергії Гіббса?
5. Проаналізуйте вплив температури на можливість довільного перебігу процесу для випадків: а) процесу під час якого запас ентропії збільшується; б) процесу під час якого запас ентропії зменшується; в) для ізоентропійного процесу.
6. Наведіть умову термодинамічної рівноваги у системі. Які процеси називають термодинамічно оборотними та необоротними?
7. Використовуючи наведені у табл.1.6. термодинамічні характеристики речовин, проведіть необхідні розрахунки та визначте, в якому напрямку за стандартних умов здійснюється кожна реакція:



Таблиця 1.7.

Речовина	NO	N ₂ O	NO ₂	N ₂ O ₃	O ₂
$\Delta H^\circ(X)$ кДж/моль	90	82	34	83	0
$S^\circ(X)$ Дж/моль•К	210	220	240	140,5	205

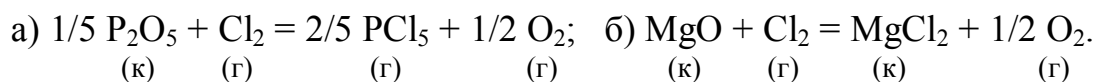
Використовуючи рівняння, яке пов'язує ΔH , ΔS та ΔG проаналізуйте:

а) чи сприяють здійсненню процесу одночасно як **ентальпійний**, так і **ентропійний** фактори, або чи є сприятлива дія одного фактора та протидія іншого?

б) зробіть висновок, здійснення якої реакції за стандартних умов є більш ймовірним.

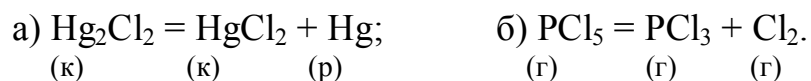
Побудуйте графічну залежність $\Delta G = f(T)$, поясніть, чи буде підвищення температури сприяти проходженню процесів у тому ж напрямку, що і за стандартних умов.

9. Використовуючи дані в Додатку (таб. 6), виконайте необхідні розрахунки та зробіть висновок, в якому напрямку за стандартних умов здійснюються перетворення:



Визначте, за якими ознаками стану системи можна підтвердити зміну ентропії (зростання чи зменшення) для обраного напрямку реакції та підтвердіть відповідь розрахунком ΔS° (Додаток 1, таб. 5). Аналізуючи рівняння, яке зв'язує зміни енергії Гіббса, ентальпії та ентропії: а) побудуйте графічну залежність $\Delta G = f(T)$; б) поясніть, чи буде підвищення температури сприяти проходженню процесів у тому ж напрямку, що і за стандартних умов.

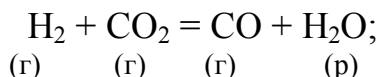
10. Використовуючи дані у Додатку 1 (табл. Д.6), виконайте необхідні розрахунки та зробіть висновок, в якому напрямку за стандартних умов здійснюються перетворення:



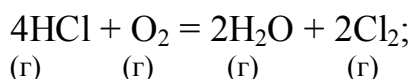
Визначте, за якими ознаками стану системи можна підтвердити зміну ентропії (зростання чи зменшення) для обраного напрямку реакції та підтвердіть відповідь розрахунком ΔS° (дод., табл. Д.5). Аналізуючи рівняння, яке зв'язує зміни енергії Гіббса, ентальпії та ентропії: а) побудуйте графічну залежність $\Delta G = f(T)$; б) поясніть, чи буде підвищення температури сприяти проходженню процесів у тому ж напрямку, що і за стандартних умов.

11. Не виконуючи обчислень, визначте, як змінюється ентропія наведених в умові реакцій. Підтвердіть правильність висновку розрахунком (дод., табл. Д.5). Аналізуючи рівняння, яке зв'язує зміни енергії Гіббса, ентальпії та ентропії:

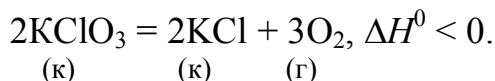
а) поясніть, чому не відбувається за стандартних умов екзотермічна реакція:



б) визначте, як змінюється ентальпія реакції, яка відбувається довільно:

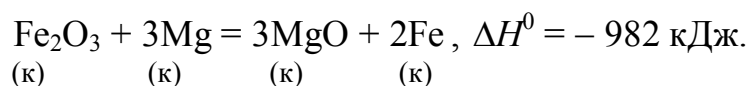


в) поясніть, чому є необоротною реакція :



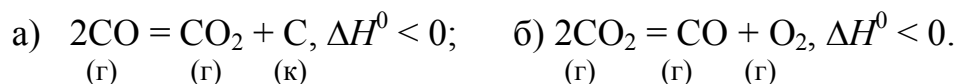
Обґрунтування відповіді доповніть побудовою графічної залежності $\Delta G = f(T)$.

12. Використовуючи дані у Додатку (табл. Д.6), підтвердіть можливість перебігу за стандартних умов реакції, термохімічне рівняння якої наведено. Розрахуйте зміну ентропії цієї реакції, використовуючи співвідношення між змінами енергії Гіббса, ентальпії та ентропії. Зробіть висновок, чи сприяє підвищення температури перебігу реакції:



Обґрунтування відповіді доповніть побудовою графічної залежності $\Delta G = f(T)$.

13. Не виконуючи обчислень, визначте, як змінюється ентропія під час здійснення в прямому напрямку наведених в умові реакцій:



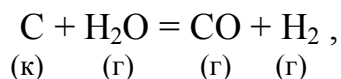
Враховуючи інформацію з термохімічного рівняння про зміну ентальпії, проведіть обґрунтування:

а) за якого температурного режиму є можливим здійснення перетворення у прямому напрямку, а за яких температур – у зворотньому?

б) проаналізуйте, вплив ентропійного, чи ентальпійного фактору є сприятливим для здійснення перетворення у прямому та зворотньому напрямках.

Відповіді доповніть побудовою графічної залежності $\Delta G = f(T)$.

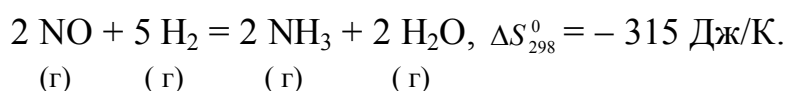
14. Для наведеної реакції:



відомі зміни енергії Гіббса за 600К та 700К: $\Delta G_{600}^0 = 51 \text{ кДж}$; $\Delta G_{700}^0 = 34,5 \text{ кДж}$. Розрахуйте зміни ентальпії ΔH^0 та ентропії ΔS^0 під час цієї реакції вважаючи, що їх значення є незмінними за вказаного температурного інтервалу.

15. Поясніть, в яких випадках можна зробити висновок про можливість довільного перебігу реакції за стандартних умов: а) тільки на підставі знаку величини ΔH^0 ; б) тільки на підставі знаку величини ΔS^0 ? Ймовірність здійснення якого із зазначених перетворень стане більшою за підвищення температури?

16. Для наведеної хімічної реакції:



Використовуючи довідникові значення стандартних ентальпій утворення реагентів та продуктів реакції (дод., табл.Д.4), розрахуйте тепловий ефект реакції (ΔH^0). Застосовуючи співвідношення між змінами енергії Гіббса, ентальпії та ентропії, розрахуйте зміну енергії Гіббса за стандартної температури та зробіть висновок, чи є можливим здійснення цього процесу у зазначеному напрямку, чи довільно проходить процес у зворотньому напрямку.

Обґрунтуйте, яку ознаку в стані системи визначає зміна ентропії для обраного напрямку та екзо- чи ендотермічним є процес.

2. ХІМІЧНА КІНЕТИКА

2.1. Швидкість та механізм хімічних реакцій

2.1.1. Основні положення та визначення хімічної кінетики

Термодинамічний аналіз хімічних процесів дозволяє оцінити енергію взаємодії компонентів та найбільш ймовірний шлях здійснення реакції. Проте, з'ясувавши принципову можливість здійснення процесу ($\Delta G < 0$), не можна бути впевненим, що продукти взаємодії є більш термодинамічно стійкішими, ніж реагенти, що є необхідною умовою для здійснення перетворення. Чи реальним буде здійснення хімічного перетворення можна переконатися тільки у разі врахування виконання певних кінетичних параметрів, а саме, перебіг процесу відбувається з контрольованою швидкістю, що є достатньою умовою для перетворення реагентів у продукти реакції.

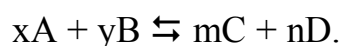
Під час кінетичного опису хімічних процесів реакції поділяють за наступними ознаками [5].

За природою частинок, які беруть участь в елементарному акті взаємодії, розглядають **молекулярні, йонні та ланцюгові реакції**. В молекулярних реакціях участь беруть молекули, а йонними називаються реакції за участю йонів. Реакції, в яких беруть участь атоми чи вільні радикали, визначаються як ланцюгові.

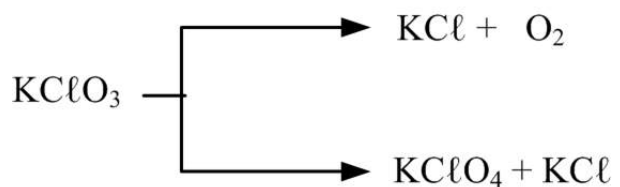
За числом фаз, які беруть участь в реакції, розглядають **гомогенні та гетерогенні процеси**. **Фазою** вважають однорідну систему, що характеризується однаковим хімічним складом та термодинамічними властивостями і відокремлена від інших фаз поверхнею поділу. Реакція є **гомогенною**, якщо всі компоненти системи змішуються без обмежень, а взаємодія здійснюється у всьому об'ємі в межах однієї фази. Хімічна реакція є **гетерогенною**, якщо компоненти системи існують, як самостійні фази, а взаємодія здійснюється на межі поділу фаз.

За ступенем складності проходження процесу реакції поділяють на **прості** та **складні**. **Прості** реакції здійснюються в одну стадію відповідно до стехіометричного рівняння. **Складні** реакції реалізуються через одночасне здійснення декількох перетворень, перебіг яких є незалежним один від одного.

Складні реакції можуть бути **оборотні**, **паралельні** та інші. **Оборотними** називають реакції, в яких можливе одночасне перетворення реагентів у продукти, так само і взаємодія продуктів з утворенням реагентів:

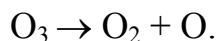


Паралельні реакції – це такі реакції, в яких реагенти одночасно зазнають перетворення у декількох напрямках. Наприклад, розклад бертолетової солі за повільного нагрівання можна представити двома рівняннями реакцій:

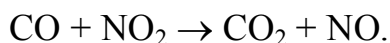


Класифікація реакцій за **молекулярністю**. **Молекулярність** реакції (істинний порядок) визначається числом молекул, які беруть участь в елементарному акті хімічного перетворення.

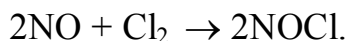
Мономолекулярні реакції – це реакції, в яких зазнає перетворення тільки один тип молекул, причому, стехіометричний коефіцієнт в рівнянні перед молекулою реагента дорівнює одиниці, наприклад:



Бімолекулярними є такі реакції, в яких приймає участь два різних типи молекул, наприклад:



Тримолекулярні реакції – це реакції, в яких в елементарному акті хімічного перетворення приймають участь три молекули. Прикладом таких реакцій може бути взаємодія у газоподібному стані нітроген(II) оксиду з хлором:



Під час опису хімічних процесів використовують два підходи. Один з них – **формально-кінетичний** – розгляд особливості розвитку процесу у часі. Другий підхід, пов’язаний з вивченням механізму взаємодії реагентів на молекулярно-атомному рівні, це – **молекулярно-кінетичний** опис процесу. Обидва підходи взаємно доповнюють один одного.

Основним поняттям у хімічній кінетиці є термін **швидкість хімічної реакції**.

Розглянемо просту реакцію типу $\text{A} + \text{B} = \text{AB}$. Оцінити швидкість цієї реакції можна визначаючи зміну концентрації тільки одного з компонентів А чи В. Зменшення концентрації реагентів у часі може здійснюватись як за лінійним законом, так і більш складним чином (рис.2.1). Нехай за проміжок часу $\tau_2 - \tau_1$ концентрація речовини А, визначена у моль/л зменшилася від C_1 до C_2 . Тоді, для випадку лінійної зміни концентрації у часі (рис 2.1, а) **середня швидкість**, \mathcal{V}_A , однозначно характеризує проходження процесу, оскільки вона є сталою та визначається відношенням зменшення концентрації реагента, ΔC_A , до інтервалу часу, $\Delta \tau$, за який здійснилася взаємодія; фактично графічним способом середня швидкість визначається тангенсом кута нахилу прямої, що характеризує зміну концентрації реагента до осі часу:

$$\mathcal{V}_A = -\frac{C_2 - C_1}{\tau_2 - \tau_1} = -\frac{\Delta C_A}{\Delta \tau} = \text{tg}\alpha. \quad (2.1)$$

Оскільки, $C_2 < C_1$, то $\Delta C(A)$ величина від’ємна. Швидкість же реакції – завжди величина додатна, тому перед зменшенням концентрації реагентів при розрахунку швидкості формулою 2.1 ставлять знак «-».

Якщо швидкість реакції визначати за зміною концентрації продукту, то оскільки спостерігається збільшення концентрації речовини АВ, у виразі швидкості (2.1) у правій частині перед дробом ставлять знак «+».

$$\mathcal{V}_{AB} = \frac{\Delta C_{AB}}{\Delta \tau} = \text{tg}\alpha.$$

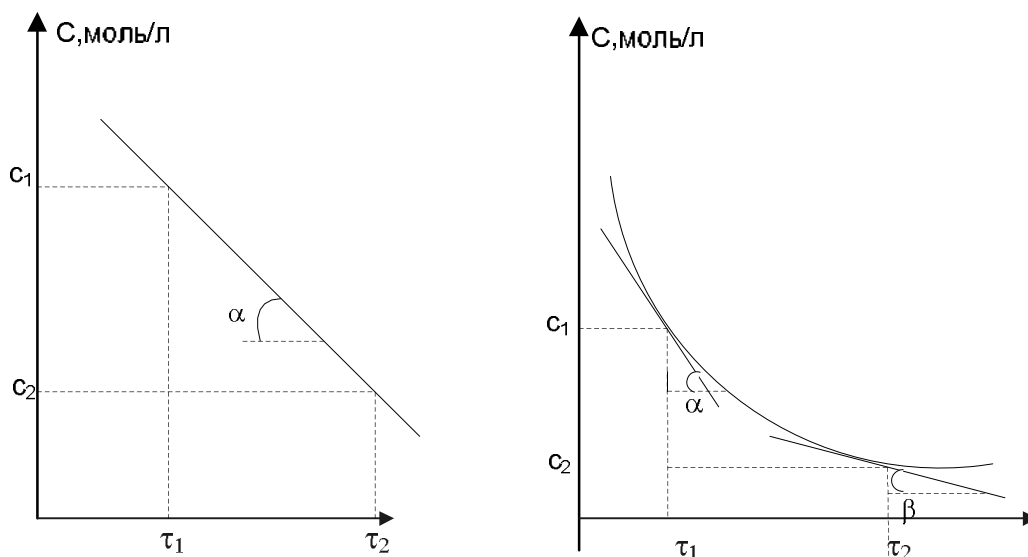


Рис. 2.1. Зміна концентрації одного з реагентів у часі за лінійним (а) та нелінійним (б) законом

У випадку нелінійної залежності концентрації від часу (рис. 2.1, б) швидкість реакції постійно змінюється, тому користуються значенням **миттєвої швидкості** реакції. Миттєву (істинну) швидкість одержують, якщо зміну концентрації та інтервал часу взяти гранично малими. Тому, миттєва швидкість хімічного процесу виражатиметься як перша похідна від концентрації реагента у часі:

$$v_A = -\frac{dC_A}{d\tau}. \quad (2.2)$$

Відповідно до визначення (2.2) миттєва швидкість процесу в момент часу τ_1 (рис. 2.1, б) дорівнює тангенсу кута нахилу дотичної, проведеної до кривої $C = f(t)$ у певній точці, тобто $\operatorname{tg}\alpha$. Аналогічно, в момент τ_2 істинна швидкість визначається $\operatorname{tg}\beta$. Зрозуміло, що у початковий момент часу швидкість реакції є максимальною та зменшується у міру здійснення процесу з плином часу.

2.1.2. Теорії хімічної кінетики

Швидкості різних реакцій значно розрізняються. Найповільніші процеси – геохімічні: вони здійснюються сторіччями та навіть тисячоліттями, найбільш швидкі реакції – вибухові, які проходять за десятитисячні частки

секунди. Час здійснення звичайних процесів вимірюється хвилинами, годинами. Деякі реакції можуть починатися досить бурхливо, а потім уповільнюються; інші – спочатку є дуже повільними, а потім прискорюються.

Першочергову роль впливу на швидкість здійснення реакції має природа реагуючих речовин – це сукупність факторів, яка включає структуру та реакційну здатність частинок. Здійснення реакції потребує точно визначених умов проведення процесу.

В хімічній кінетиці використовують два теоретичні методи обґрунтування механізму взаємодії, а саме: **теорія активних зіткнень** та **теорія активованого комплексу**.

Розглянемо закономірності опису взаємодії відповідно до **теорії активних зіткнень**. Ймовірність здійснення акта взаємодії є пропорційною до числа зіткнень молекул у встановленому об'ємі за одиницю часу. Вважається, що під час зіткнення взаємодія частинок реагентів відбувається миттєво. Відповідно до висновків молекулярно-кінетичної теорії в 1 см^3 газів щосекунди здійснюється приблизно 10^{28} зіткнень молекул. При цьому, кожна молекула зазнає щосекунди 100 мільярдів зіткнень. Проте, проведені розрахунки показують, що частка зіткнень молекул, які вступають у взаємодію, складає $10^{-15} \div 10^{-20}$.

Така суттєва диспропорція знаходить пояснення, якщо врахувати декілька причин. По-перше, під час зіткнення молекул має реалізуватись конфігурація з таким розміщенням реакційноздатних центрів, що сприятиме водночас, як розриву зв'язків в реагуючих молекулах, так і формуванню нових зв'язків у молекулах продуктів. Як приклад можна розглянути сприятливий спосіб розміщення молекул йоду (I_2) та водню (H_2) в момент зіткнення (рис. 2.2).

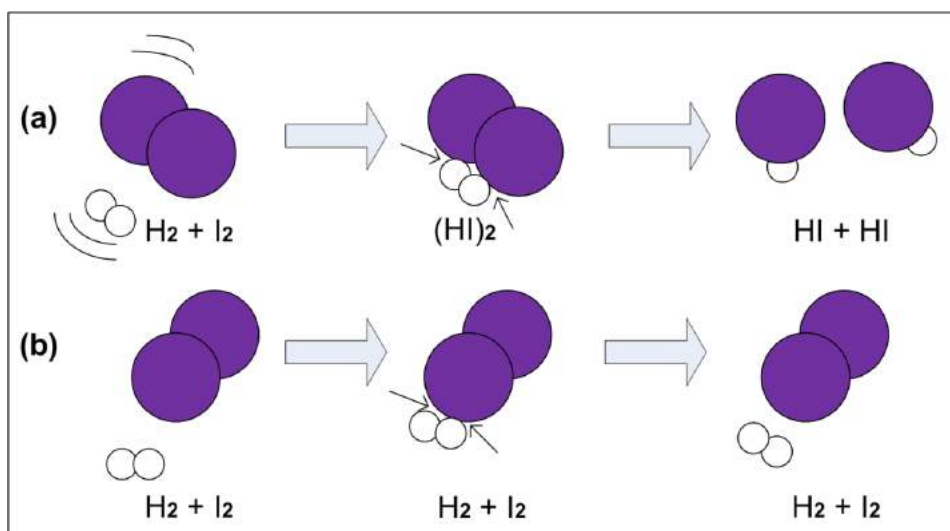


Рис. 2.2. а) Сприятливе розміщення молекул йоду та водню під час зіткнення, що завершується взаємодією; б) Несприятливе розміщення молекул реагентів під час зіткнення, що обумовлює неможливість утворення продуктів реакції

Частку числа зіткнень, з належною для взаємодії орієнтацією молекул, оцінюють за допомогою стеричного множника p (походить від грец. «stereos» – просторовий). Величина цього множника є значно меншою за одиницю та у випадку молекул складної будови вона може набувати значення навіть $10^{-6} \div 10^{-9}$.

Іншою необхідною умовою є те, що взаємодія частинок реагентів здійснюється тільки під час зіткнення **активних молекул**, які мають енергію більшу за **енергію активації** реакції E_a .

Енергія активації – це запас енергії молекул, надлишковий порівняно з середньою енергією (за даної температури), рівень якої є достатнім для здійснення акту взаємодії (в розрахунку одержання 1 моль продукту перетворення). Значення енергії активації реакції визначається природою реагентів. Енергія активації завжди позитивна величина, яка вимірюється в кДж/моль. Для більшості перетворень за участю молекул значення енергії активації, як правило, знаходяться в межах $70 \div 250$ кДж/моль.

Чим більшим є значення енергії активації реакції, тим меншою є швидкість її перебігу та, навпаки, чим меншим є значення E_a , тим більшою є

швидкість здійснення реакції. Також, швидкість хімічної реакції буде тим більшою, чим більшою є частота зіткнень активних молекул.

Висновок щодо числа активних молекул в системі обґрунтував Д.А. Алексєєв (1915–1924 рр.), застосувавши закон розподілу молекул за енергіями Максвелла-Больцмана. Відповідно до цієї теорії [4] молекули весь час перебувають у русі та мають певну швидкість, що відповідає запасу кінетичної енергії за даної температури. Час від часу вони зазнають зіткнень, внаслідок чого відбувається перерозподіл енергії між ними. Таким чином, за визначеної температури T , досягається певне співвідношення числа молекул з різним запасом енергії. Якщо по осі ординат відкласти частку молекул $\frac{\Delta N}{N_0}$, що мають запас енергії в межах ΔE , а по осі абсцис – можливе значення енергії, то розподіл Максвелла-Больцмана набуває вигляду наведеного на рис. 2.3.

Крива розподілу круто підіймається та, проходячи через максимум, повільно знижується, асимптотично наближуючись до осі абсцис. Максимум на розподілі відповідає частці молекул з середньою енергією. Такий запас енергії за даної температури T_1 є характерним для приблизно 80% молекул. Якщо зіштовхуються молекули з середнім запасом енергії, то вони не можуть прореагувати. На енергетичному розподілі енергія активації оцінюється відрізком визначеним по осі абсцис (рис. 2.3). Число молекул, які мають енергію більшу ніж E_a , графічно визначається за площею заштрихованої фігури під кривою розподілу (їх частка складає $0,01 \div 0,0001$).

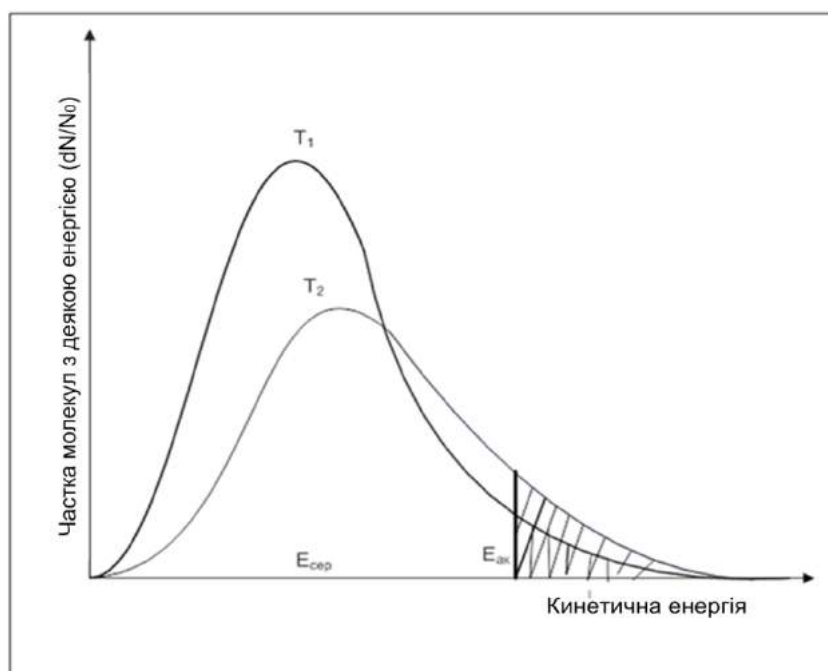


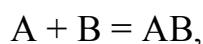
Рис. 2.3. Криві розподілу Максвелла-Больцмана кінетичної енергії молекул за різних температур ($T_1 < T_2$)

Згідно закону розподілу Максвелла - Больцмана число активних молекул N^* з $E > E_a$ розраховується за рівнянням:

$$N^* = N_0 e^{\frac{-E_a}{RT}}. \quad (2.3)$$

За збільшення температури ($T_2 > T_1$), відповідно до наведеного співвідношення, число активних молекул збільшується (на діаграмі зростає заштрихована площа), а тому зростає швидкість реакції. Таким чином, швидкість реакції залежить від температури.

Якщо проводити взаємодію за концентрації реагентів 1 моль/л, то у випадку бімолекулярного процесу



розрахувати швидкість реакції дозволяє визначення числа зіткнень активних, сприятливо орієнтованих молекул за 1 сек в 1 см^3 реакційного простору. Згідно теорії активних зіткнень така стандартна швидкість процесу визначається, як **константа швидкості реакції**, її значення знаходять за рівнянням Арреніуса:

$$k = pZ^* = pZ_0 e^{\frac{-E_a}{RT}} \quad (2.4)$$

У наведеному виразі (2.4) Z_o – загальна частота зіткнень між молекулами з будь-якою енергією в 1 см^3 ; $Z^* = Z_o e^{\frac{-E_a}{RT}}$ – частота зіткнень активних молекул в 1 см^3 ; R – універсальна газова стала $8,31 \cdot 10^{-3} \text{ кДж/К} \cdot \text{моль}$; E_a – енергія активації, кДж/моль ; T – абсолютна температура; p – стеричний множник, що характеризує ймовірність реалізації сприятливого для взаємодії розміщення реакційноздатних центрів молекул при зіткненні. Константа швидкості реакції залежить від природи реагуючих речовин, температури та наявності каталізатора (речовина, яка при здійсненні процесу не витрачається, але впливає на механізм реакції та зменшує E_a). Від концентрації реагентів константа швидкості не залежить.

Прологарифмувавши вираз (2.4), одержимо логарифмічну форму рівняння Арреніуса:

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT} \quad (2.5)$$

Графіком залежності $\ln k$ від $1/T$ є пряма лінія (рис. 2.4).

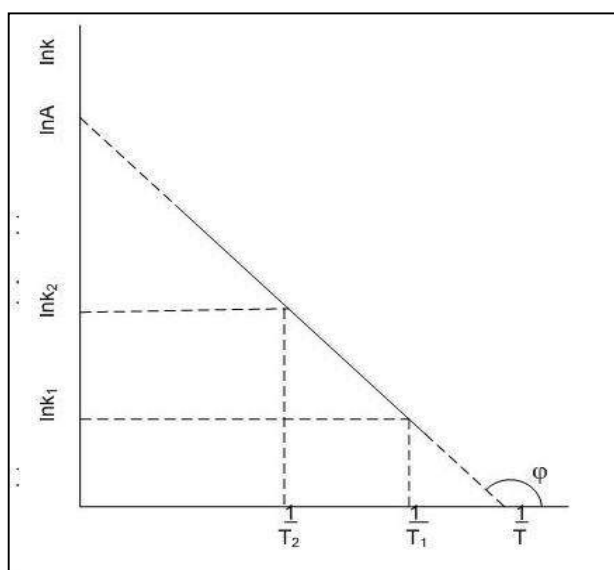


Рис. 2.4. Залежність логарифму константи швидкості реакції від оберненої температури

Визначивши кут її нахилу до осі обернених температур, можна знайти енергію активації, так як $\text{tg} \varphi = -E_a/R$.

Значення передекспоненційного множника A можна також оцінити виходячи з цієї ж графічної залежності: $\ln A$ дорівнює відрізку, який відтинається на осі ординат за незкінченої температури ($1/T \rightarrow 0$). Формально його значення дорівнює максимальній швидкості процесу, якщо $E_a = 0$ або $T \rightarrow \infty$. Детальне обґрунтування змісту передекспоненційного множника було розглянуто в теорії активних зіткнень, яка одержала розвиток значно пізніше, після досліджень Арреніуса. Рівняння Арреніуса (2.4), яке було отримане з експериментальних робіт, за своєю формою співпало з теоретичним рівнянням для константи швидкості реакції, одержаного з використанням основних положень теорії активних зіткнень [6].

Одержати повне та правильне уявлення щодо змісту стеричного множника дозволяє **теорія активованого комплексу**. Відповідно до цієї теорії, запропонованої у 1935 році вченими Ейрінгом та Полянї, під час взаємодії початкова конфігурація атомів переходить у кінцеву в результаті безперервної зміни міжатомних відстаней, на що потрібно витратити певний час. Тому, завжди існує деяка проміжна конфігурація, утворення якої пов'язане з витратою енергії – енергії активації. Ця проміжна конфігурація має назву **активованого комплексу**. Зазначений перехідний стан, «активований комплекс», складається з атомів реагентів, для яких старі зв'язки ще не встигли до кінця зруйнуватися, а нові ще повністю не утворилися.

На основі квантово-механічних розрахунків можна представити, яким є розподіл електронної густини та потенціальна енергія системи у тривимірному просторі під час зміни міжатомних відстаней за зближення реагуючих частинок [7]. Якщо нанести на тривимірну поверхню жирною лінією енергетично вигідний шлях переходу між початковим та кінцевим станами (рис. 2.5) з низьким запасом, то в проміжному стані має бути перевальна точка з максимальним запасом енергії, що відповідає моменту утворення активованого комплексу. Різниця запасу ентальпій для перехідного стану та вихідних речовин дає можливість оцінити енергію активації під час здійснення прямої реакції.

Аналогічно, енергію активації під час здійснення зворотної реакції можна оцінити за різницею запасу ентальпій для перехідного стану та продуктів реакції.

Таким чином, побудова поверхні потенціальної енергії дозволяє робити висновки щодо природи активованого комплексу, значення енергії активації, тобто дає теоретичне підґрунття для розрахунку швидкості реакції на основі врахування властивостей реагуючих молекул.

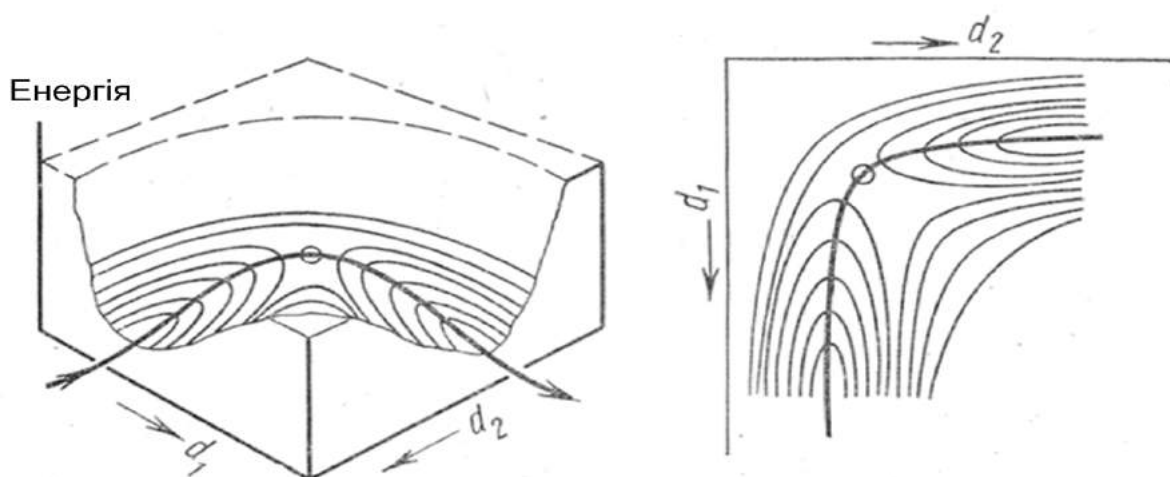


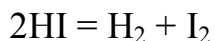
Рис. 2.5. Діаграма зміни ентальпії системи при проходженні реакції з утворенням активованого комплексу

Теорія перехідного стану дає можливість оцінити значення константи швидкості реакції виходячи з аналізу нижче наведеного виразу:

$$k = \chi \frac{k_B T}{h} e^{\frac{-\Delta H_a^0}{RT}} \cdot e^{\frac{\Delta S_a^0}{R}}. \quad (2.6)$$

Тут χ – трансмісійний коефіцієнт, який враховує швидкість переходу активованого комплексу через перевальну точку, тобто визначає ймовірність переходу цього комплексу у продукт реакції; k_B – константа Больцмана; ΔH_a^0 – стандартна ентальпія утворення активованого комплексу з енергією активації E_a ; ΔS_a^0 – зміна ентропії під час утворення активованого комплексу [3]. Енергія активації при утворенні активованого комплексу значно менша порівняно з енергією повного розриву зв'язків.

Наприклад, у реакції



енергія активації становить 186,4 кДж/моль. Для розриву зв'язків у 1 моль молекул HI необхідно витратити 301,4 кДж. Отже, енергія активації процесу розпаду HI менша на 117,3 кДж/моль порівняно з енергією розриву цих зв'язків. Відповідно до опису механізму взаємодії, утворенню нових зв'язків в молекулах H_2 та I_2 передують формування перехідного комплексу, що складається з подвоєнних молекул складу $(\text{HI})_2$, в якому нові зв'язки утворюються водночас з руйнуванням старих (рис. 2.6).

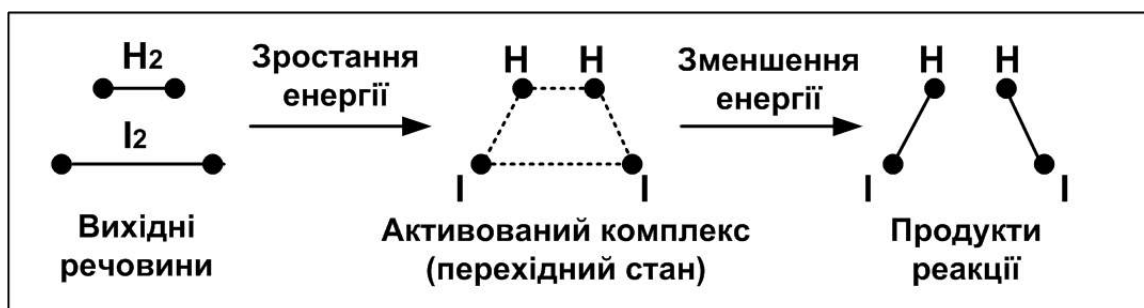


Рис. 2.6. Енергетична схема взаємодії молекули водню та йоду

Ймовірність реалізації сприятливого розміщення молекул при зіткненні (зближенні) активних молекул досить мала, та для кожної реакції визначається величиною стеричного множника [3]. Для повільних реакцій за участю молекул складної будови стеричні множники набувають значень $10^{-6} \div 10^{-9}$, а для реакцій за участю простих молекул – $10^{-3} \div 10^{-4}$. Значення цих множників пов'язані зі зміною ентропії при утворенні активованих комплексів. Чим більші вимоги до впорядкованого розміщення реакційноздатних центрів молекул в активованих комплексах, що відповідає зменшенню ентропії, тим менша величина стеричного множника і, навпаки, якщо при руйнуванні активованих комплексів є перехід до стану з більшим ентропійним запасом (більш неупорядкованому), то стеричний множник набуває порівняно великих значень.

Хід здійснення хімічної реакції, відповідно до теорії активованого комплексу, можна представити графічно, як зміну ентальпії системи залежно від шляху реакції. Для випадку реакції, що здійснюється відповідно до нижченаведеної схеми:



енергетичну діаграму реакції зображено на рис. 2.7.

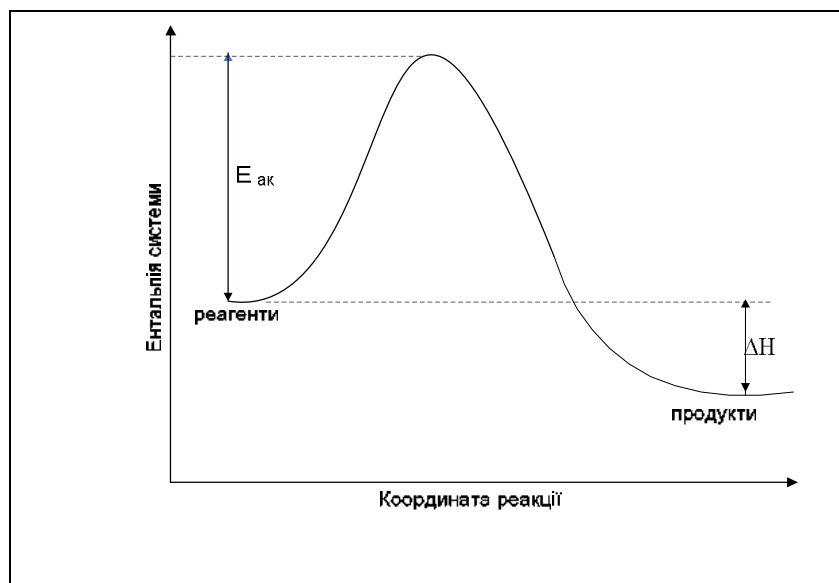


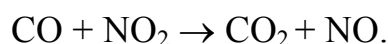
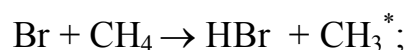
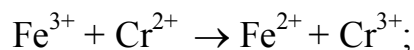
Рис. 2.7. Діаграма зміни ентальпії системи при проходженні реакції з утворенням активованого комплексу

У наведеному прикладі реакція є екзотермічною, оскільки запас ентальпії продуктів є меншим порівняно з запасом ентальпії реагентів. Однак, перехід з вищого рівня $H_{\text{реаг}}$ до нижчого $H_{\text{пр}}$ можливий лише після подолання енергетичного бар'єру, висота якого вимірюється різницею рівнів ентальпії активованого комплексу та ентальпії реагентів: $H^* - H_{\text{реаг}}$. Ця величина і є енергією активації реакції, E_a .

Реакції, що характеризуються меншими енергіями активації, проходять зі значно більшими швидкостями порівняно з реакціями, в яких енергії активації є більшими. Так, реакції, що проходять за участю валентнонасичених молекул, мають енергію активації від 70 до 200 кДж/моль; для реакцій за участю вільних радикалів та атомів E_a – порядку 10 – 50 кДж/моль; для взаємодії йонів в

розчинах E_a є близькою до нуля. Отже, енергія активації реакції визначається природою реагуючих речовин.

Так, можна порівняти швидкості (за однакової температури) наступних реакцій, враховуючи різну природу реагуючих частинок:



Перша з наведених реакцій має проходити з найбільшою швидкістю, оскільки при її здійсненні має відбутися тільки обмін електронами між йонами хрому та феруму, ніякого розриву чи формування зв'язків у цьому процесі не відбувається. Енергія активації цієї реакції порівняно з іншими наведеними є мінімальною. Друга реакція здійснюється за участю атома броду та валентнонасиченої молекули метану, CH_4 . При її здійсненні має бути зруйнований зв'язок C–H в молекулі CH_4 та сформуватися новий зв'язок H – Br. Така реакція матиме більшу енергією активації порівняно з першою, а тому здійснюється з меншою швидкістю. Найменша швидкість буде у третьої реакції, її проходження потребує часткового руйнування зв'язків в молекулі NO_2 при її взаємодії з молекулою CO, причому, існують жорсткі умови щодо певної орієнтації молекул у просторі при їх зближенні. Отже, ця реакція буде мати найбільшу E_a серед трьох наведених.

2.1.3. Закони формальної кінетики

Вплив різних факторів на швидкість реакцій визначають у результаті експериментальних кінетичних досліджень. Ці дослідження полягають у вирішенні наступних проблем:

- визначення константи швидкості реакції та енергії активації реакції;
- встановлення характеру залежності швидкості реакції від різних параметрів.

Такими параметрами є:

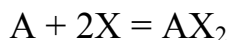
- природа реагуючих речовин та їх агрегатний стан;
- наявність каталізаторів;
- фізичні умови здійснення реакції – концентрація, температура, тиск (особливо для реакцій за участю газів).

Першочергову роль на швидкість здійснення реакції має природа реагуючих речовин – це сукупність факторів, яка включає структуру та реакційну здатність частинок.

Оскільки, ймовірність зіткнення активних частинок в одиниці об'єму реакційного простору зростає за збільшення концентрації реагуючих речовин, то і швидкість здійснення процесу також має зростати за вказаної зміни умов проведення реакції.

Перша спроба встановити зв'язок між швидкістю реакцій та концентрацією реагентів була здійснена М.М.Бекетовим. Більш обгрунтовано цю залежність встановили скандинавські вчені – хімік К.М.Гульдберг та математик П.Вааге. Ця залежність визначається **законом діючих мас**: *швидкість хімічної реакції, що здійснюється в однорідному середовищі, пропорційна добутку концентрацій реагуючих речовин, піднесених до степенів, що дорівнюють їх стехіометричним коефіцієнтам.*

Швидкість реакції (кінетичне рівняння) для гомогенної необоротної реакції



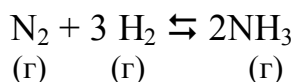
згідно закону діючих мас, визначатиметься співвідношенням:

$$v = kc_A c_X^2,$$

де c_A , c_X – концентрації реагуючих речовин, моль/л, k – константа швидкості процесу. Виходячи з формальної кінетики, фізичний зміст **константи швидкості** – це стандартна швидкість реакції у випадку, якщо концентрації всіх реагуючих речовин дорівнюють 1 моль/л. Константа швидкості реакції

залежить від природи реагентів, температури та наявності каталізатора, але не залежить від концентрації реагуючих речовин.

Якщо реакція є оборотною (\rightleftharpoons), то можна навести вирази швидкості як прямої (\rightarrow), так і зворотної (\leftarrow) реакції. Наприклад, для реакцій утворення (прямої) та розкладу (зворотної) аміаку



вирази швидкостей прямої та зворотної реакції записуються, відповідно, наступним чином:

$$\vec{v} = \vec{k} c_{\text{N}_2} (c_{\text{H}_2})^3 \text{ та } \overleftarrow{v} = \overleftarrow{k} (c_{\text{NH}_3})^2.$$

Швидкість наведених процесів можна змінити, якщо провести зміну концентрацій реагентів. Для реакцій за участю газів концентрації реагентів легко змінювати, якщо провести збільшення чи зменшення тиску в системі. Наприклад, якщо зменшити початковий об'єм системи втричі, збільшивши тиск у три рази, то концентрації кожного реагента збільшаться у три рази.

Якщо $p' = 3p$, тоді $V' = \frac{1}{3} V$. Оскільки концентрація речовин визначається за співвідношенням $c = \frac{n(R)}{V}$, то нові значення концентрацій становитимуть:

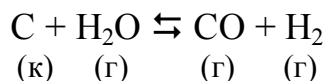
$$c' = \frac{n(R)}{\frac{1}{3}V} = 3c.$$

Відповідно, швидкість прямої реакції зростає у 81 раз, а зворотної – у 9 разів:

$$\vec{v}' = \vec{k} c'_{\text{N}_2} (c'_{\text{H}_2})^3 = \vec{k} 3c_{\text{N}_2} (3c_{\text{H}_2})^3 = 81\vec{v}; \quad \overleftarrow{v}' = \overleftarrow{k} (c'_{\text{NH}_3})^2 = \overleftarrow{k} (3c_{\text{NH}_3})^2 = 9\overleftarrow{v}.$$

У випадку гетерогенних реакцій швидкість реакції залежить від стану поверхні контактуючих фаз реагентів (ступеня подрібненості твердих тіл), інтенсивності дифузії реагентів (продуктів) до поверхні поділу фаз та від концентрації газів або розчинених речовин. Оскільки число частинок на поверхні твердих тіл є сталим, а природа цього реагента враховується константою швидкості, то концентрація реагентів у твердому стані до

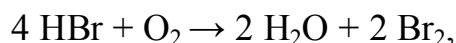
кінетичного рівняння закону діючих мас не входить (замість неї ставлять одиницю). Тому, швидкість прямої реакції для оборотного процесу



залежить лише від концентрації пари H_2O :

$$\vec{v}' = \vec{k}c_{H_2O}.$$

Слід зазначити, що виходячи з стехіометричного рівняння, вигляд кінетичного рівняння, яке пов'язує швидкість реакції з концентраціями реагентів, часто неможливо передбачити. Наприклад, розглядаючи рівняння реакції



впливає, що для здійснення акту взаємодії має прореагувати п'ять молекул (сума стехіометричних коефіцієнтів для реагентів у рівнянні). Проте, слід зауважити, що у більшості випадків елементарний акт взаємодії здійснюється за одночасного зіткнення максимум трьох частинок. Тому, опис взаємодії у наведеному випадку є неможливим без врахування інформації щодо наявності декількох проміжних стадій перетворення [3].

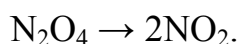
Так, експериментальне вивчення вищезазначеної реакції показує, що механізм здійснення цієї реакції не відповідає тому, який наводиться загальним рівнянням процесу, а здійснюється через ряд послідовних стадій:

- 1) $HBr + O_2 \rightarrow HOObBr$ повільна стадія;
- 2) $HBr + HOObBr \rightarrow HOBr + HOBr$ швидка стадія;
- 3) $HOBr + HBr \rightarrow H_2O + Br_2$ швидка стадія.

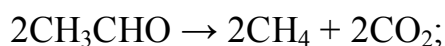
Закон діючих мас для неї виначається рівнянням: $\vec{v} = \vec{k}c_{HBr}c_{O_2}$, з якого випливає, що концентрації гідроген броміду та кисню входять в рівняння швидкості з показниками степенів, які дорівнюють одиниці. Це означає, що швидкість всієї реакції визначає найповільніша, лімітуюча стадія цього процесу, а саме, реакція між молекулою кисню та молекулою гідроген броміду.

Суму показників степенів при концентраціях реагентів у виразі закону діючих мас називають **порядком реакції**. Показники степенів при концентраціях кожного компонента, що включені в рівняння швидкості реакції, визначають порядок реакції за цим компонентом. З вищезазначеного можна зробити висновок, що реакція між O_2 та HBr є реакцією 2-го порядку, а за кожним з компонентів – це реакція 1-го порядку.

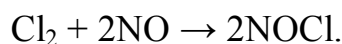
Більшість хімічних перетворень є реакціями першого та другого порядків. Наприклад, реакціями першого порядку є наступні:



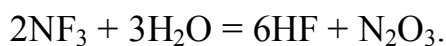
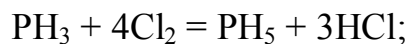
До реакцій другого порядку слід віднести наступні взаємодії:



Як приклад реакції третього порядку представимо взаємодію газу хлору з нітроген (II) оксидом:



Перетворення в рівняннях реакцій, в яких сума стехіометричних коефіцієнтів реагентів більша за 3, відбуваються, як сукупність послідовних чи паралельних реакцій, порядок яких може бути встановлений лише за результатами детальних експериментальних кінетичних досліджень [7]. Прикладом таких взаємодій можуть бути наступні реакції:



Температура – це впливовий чинник зміни швидкості реакції. Навіть її незначне підвищення спричиняє суттєве прискорення взаємодії. Як відомо, підвищення температури збільшує частку молекул, які мають енергію достатню для здійснення хімічної реакції ($E > E_a$).

Відповідно до рівняння Арреніуса (2.4), за підвищення температури в арифметичній прогресії, константа швидкості реакції змінюється у

геометричній прогресії (йде зростання значення k за експоненціальним законом). На константу швидкості реакції першочерговий вплив має величина енергії активації – чим більша E_a , тим менша константа швидкості і тим більшим буде зростання швидкості реакції за підвищення температури та, навпаки, низька E_a обумовлює швидке здійснення процесів, але незначну зміну швидкості за підвищення температури.

Порівняння значень константи швидкості за підвищення температури на 10 градусів дає можливість визначити **температурний коефіцієнт швидкості реакції (γ)**:

$$\gamma = \frac{k_{T+10}}{k_T} = \frac{e^{-E_a/R(T+10)}}{e^{-E_a/RT}} = 2 \div 4.$$

Так само, як і константа швидкості, швидкість реакції за підвищення температури на 10 градусів збільшується в γ разів. Експериментальні дослідження голландського вченого Я.Х.Вант-Гоффа (1879 р.) виявили, що *підвищення температури на кожні 10 градусів збільшує швидкість реакції у 2÷4 рази (правило Я.Х.Вант-Гоффа)*. Тому, маючи значення температурного коефіцієнта швидкості реакції, можна передбачити у скільки разів (n) зміниться швидкість для будь-якого температурного інтервалу ΔT :

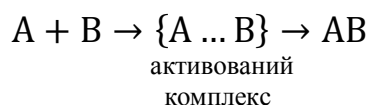
$$n = \frac{v_{T_2}}{v_{T_1}} = \gamma^{\frac{T_2-T_1}{10}} = \gamma^{\frac{\Delta T}{10}}.$$

2.1.4. Вплив каталізатора на швидкість реакції

Одним з методів прискорення реакцій є введення каталізаторів. **Каталізатори** – це речовини, які суттєво збільшують швидкість здійснення процесів внаслідок їх участі в проміжних стадіях реакцій, змінюючи механізм перебігу реакцій на такий, в якому енергія активації стає меншою. При цьому, після здійснення циклу перетворень стан каталізатора залишається хімічно

незмінним, а його кількість – тією ж, що і на початку процесу. Каталізатори також здатні зробити можливим проходження реакцій, що є термодинамічно дозволеними ($\Delta G < 0$), але нездійсненими внаслідок складного механізму. Прискорення процесів під впливом каталізаторів визначається терміном **каталіз**. Механізм дії каталізатора пояснюють, виходячи з положень теорії перехідного стану [7].

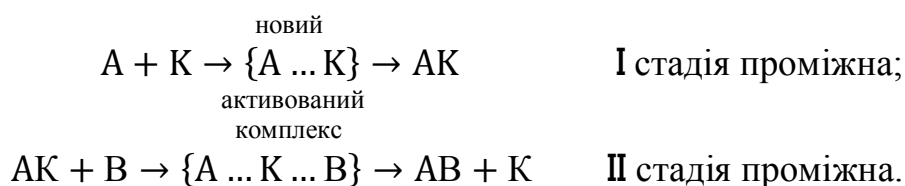
Наприклад, якщо здійснення реакції між речовинами А та В без каталізатора здійснюється відповідно до схеми



і характеризується значною енергією активації E_a , то швидкість такої реакції буде дуже малою (рис.2.8, крива 1). При введенні каталізатора відбуваються зміни у ході здійснення процесу (рис.2.8, крива 2). Каталізатор утворює активований комплекс з одним з реагентів, причому його структура та властивості відрізняються від комплексу, утвореного тільки частинками реагентів.

Оскільки внаслідок цього реакція спрямовується по іншому шляху переходу зі зменшеною енергією активації $E'_a < E_a$, то швидкість здійснення процесу значно зростає (стає більшою частка частинок, які можуть подолати бар'єр енергії активації).

В більшості випадків активований комплекс може перетворюватись у нестійкі проміжні сполуки АК (I стадія проміжна), які здатні енергійно взаємодіяти з іншим реагентом, здійснюючи процес через утворення ще одного активованого комплексу (II стадія проміжна). Так само, як і при здійсненні I проміжної стадії, на другій стадії енергія активації є меншою, ніж енергія активації утворення активованого комплексу реакції без каталізатора $E''_a < E_a$:



Після здійснення циклу перетворень каталізатор вивільняється у хімічно незмінному вигляді, хоча його фізичний стан може змінитися. Так як кількість каталізатора залишається незмінною і він діє циклічно, то достатньо ввести його в реакційну систему у кількості, що є у тисячі разів меншою порівняно з кількостями реагентів.

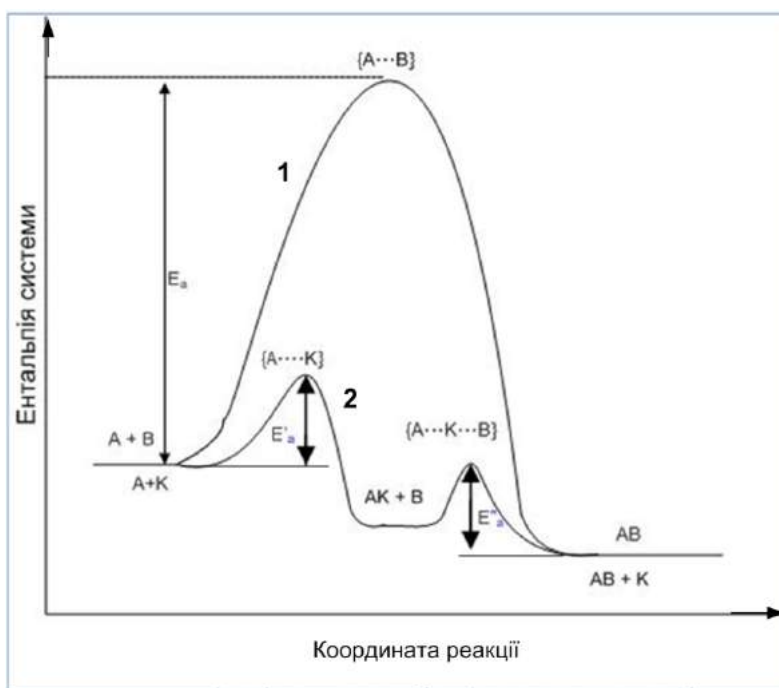


Рис. 2.8. Зміна ентальпії в системі під час проходження реакції у відсутності каталізатора (1) та при наявності каталізатора (2)

Механізм здійснення процесів через утворення проміжних сполук є характерним для випадку **гомогенного каталізу**, тобто коли каталізатор та реагуючі речовини перебувають в одній фазі. У таких випадках система є парогововою чи рідкою і швидкість реакції залежить також і від концентрації каталізатора.

У більшості випадків гомогенні каталітичні процеси здійснюються через декілька проміжних стадій, при цьому можуть бути утворені продукти перетворення термодинамічно менш вигідні порівняно з продуктами некаталітичної реакції.

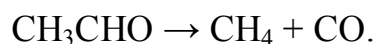
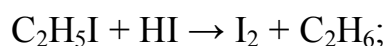
Наприклад, розпад під час нагрівання діетилового ефіру відображається нижче наведеним рівнянням реакції:



При введенні пари йоду I_2 , що завдає каталітичної дії, швидкість здійснення перетворення зростає у 10^4 разів, при цьому у продуктах розкладу з'являються інші речовини:



Дещо інший склад продуктів каталітичної реакції зумовлений розкладом молекули йоду на атоми та здійсненням ряду проміжних реакцій за їх участі:



Деякі реакції можуть каталізуватися продуктами, які утворюються під час перетворення. Такі процеси одержують назву **автокаталітичних**. До них відноситься термічний розклад діетилового ефіру:

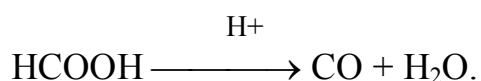


На початку цей процес проходить повільно, проте, через деякий час, внаслідок утворення газу водню, реакція значно прискорюється. Доведено, що молекули водню в момент зіткнення передають енергію молекулі ефіру, достатню для переходу її в активований стан, завдяки чому суттєво прискорюється термічний розклад. При цьому, швидкість утворення активованого комплексу є більшою, ніж швидкість процесу його розкладу. Молекули H_2 , які зменшили запас енергії в момент утворення активованого комплексу, під час наступних зіткнень знову набувають втрачену енергію.

Найбільш поширеним гомогенний каталіз є за здійснення взаємодії у розчинах. Як правило, у розчинах здійснюється каталітична дія розчинників, вплив яких зумовлює поляризацію та йонізацію молекул реагентів, спричинює їх активацію (реакції йонного обміну).

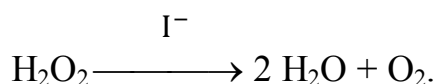
Більшість гомогенних каталізаторів присутні в розчинах у вигляді йонів. Особливу роль серед них займає йон гідрогену (H^+).

Вперше каталізуючу дію йону гідрогену було встановлено фізико-хіміком К.С. Кірхгофом у 1812 році. Було підтверджено значне прискорення реакції перетворення крохмалю на цукор у присутності кислоти. Також, йон гідрогену каталізує розклад формиатної кислоти:



У промисловості завдяки кислотному каталізу здійснюється ряд важливих реакцій: гідроліз простих та складних ефірів, гідроліз високополімерних природних сполук, а саме, полісахаридів, білків, гідратація та ізомеризація ненасичених сполук, тощо.

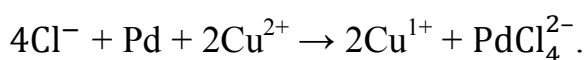
Йодид йон каталізує розклад пероксиду гідрогену:



У ряді випадків гомогенну каталітичну дію спричинюють металокомплекси d-елементів [5]. За присутності цих каталізаторів у розчинах здійснюються окисно-відновні перетворення, процеси гідратації, реакції гідрування, полімеризації та ізомеризації. Прикладом може бути метод промислового окиснення етену до ацетальдегіда у водному середовищі за присутності паладієвого каталізатора:



Паладій окиснюється під дією йонів міді і знов відтворюється каталітично-активна часточка аніон PdCl_4^{2-} :



Також, йон Cu^{1+} окиснюється під дією кисню повітря до йону Cu^{2+} :



За механізмом гомогенно-каталітичного процесу здійснюється ферментативний каталіз. Складні життєво важливі біохімічні процеси у рослинних та тваринних організмах: фотосинтез, бродіння, дихання, травлення, синтез білків, скорочення м'язів – є каталітичними процесами, які використовують як каталізатори різноманітні **ферменти**. **Ферменти** – це біологічні каталізатори, які за природою є високомолекулярними білками, що складаються з різних амінокислот, сполучених пептидними зв'язками. Білкові ланцюги згортаються у клубок-глобулу, в якій виникає активний каталітичний центр, що включає як полярні групи: $-\text{COOH}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{OH}$, $-\text{SH}$, так і гідрофобні групи, здатні орієнтувати молекули реагуючих речовин (субстрат) в певному положенні по відношенню до активного центру. До складу активного центру багатьох ферментів входять йони металів, причому, видалення йону металу з металоферменту призводить до того, що останній втрачає свою каталітичну дію. Відповідність між формами та розмірами молекули субстрату та активного центру є дуже точною, як ключ до замку, тому кожний фермент має високу вибірковість та специфічність дії і забезпечує підвищення швидкості каталітичного перетворення у $10^8 - 10^{20}$ разів. Завдяки ферментам складні хімічні реакції в організмах відбуваються за температур значно нижчих від тих, які потрібні для проходження цих перетворень без каталізаторів - каталітична активність ферментів найбільш оптимальна за температур від $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ до $40\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Так, наприклад, фермент уреаза за температури $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ гідролізує карбамід $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ у 10^{14} разів швидше, ніж йон гідрогену H^{+} , а процес окиснення цукру в організмі людини під дею ферментів здійснюється у 10^6 разів швидше, ніж у водному розчині за наявності кисню.

Якщо каталізатор і реагенти перебувають в різних фазах, то такий каталіз називають **гетерогенним**. У таких системах каталізатор – це поверхня твердої

речовини, а реагенти – це рідини або гази. Найбільше визнання одержала **мультиплетна теорія** гетерогенного каталізу, яка була розвинена академіком А.А. Баландінім [8].

Механізм процесу в гетерогенному каталізі складається з п'яти стадій: 1) дифузія реагентів до каталізатора; 2) адсорбція реагентів на поверхні каталізатора; 3) реакція на поверхні каталізатора; 4) десорбція продуктів, 5) дифузія продуктів в об'єм реакційної системи.

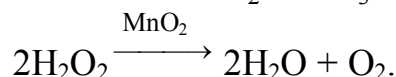
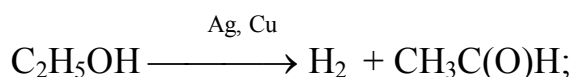
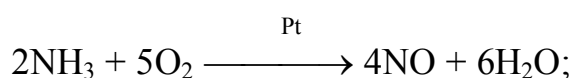
Після транспортування реагентів до поверхні каталізатора здійснюється первинна стадія гетерогенного каталізу – адсорбція (вибіркове поглинання) активними центрами поверхні каталізатора молекул взаємодіючих речовин. Такими центрами є ділянки з підвищеним запасом енергії (наявність дефектів геометричного та стехіометричного складу). Площа активних центрів складає незначну частку загальної поверхні каталізатора. Для різних реакцій число адсорбційних центрів у каталітично активному центрі може бути рівним 2, 4, 6 та ін. Такі центри одержують назви дублетів, квадруплетів, секстетів тощо, а у загальному випадку – мультиплетів.

Відповідно до мультиплетної теорії під час адсорбції має бути геометрична відповідність між розміщенням активних центрів на поверхні каталізатора (параметри кристалічної ґратки) та розміщенням атомів в молекулах, які зазнають перетворення. У процесах адсорбції під час гетерогенного каталізу вирішальну роль відіграють хімічні сили. Тобто, адсорбція в цих випадках є не тільки фізичним процесом, що супроводжується зростанням концентрації адсорбтива на поверхневому шарі кристалічної фази завдяки утримання його на поверхні каталізатора слабкими міжмолекулярними силами, а також, завершується хімічною взаємодією адсорбованої речовини з поверхнею каталізатора (хемосорбція) [5].

Дослідження процесів хемосорбції переконливо свідчать, що стан молекул взаємодіючих речовин на поверхні каталізатора зазнає змін у структурному та енергетичному відношеннях. Зв'язки атомів у молекулах

реагентів внаслідок хемосорбції значно послаблюються та перерозподіляються і стає можливим утворення, так званих, проміжних сполук, які характеризуються низькою стійкістю і підвищеною реакційною здатністю, далі з них утворюються продукти реакції. Продукти реакції десорбуються, а поверхня каталізатора звільняється для прийому нових порцій реагуючих речовин.

Поширеними кристалічними каталізаторами є метали та їх оксиди. Прикладами гетерогенних каталітичних реакцій можуть бути нижченаведені процеси:



Для більшої ефективності гетерогенного каталізатора необхідно, щоб він мав високорозвинену поверхню. Питому поверхню каталізатора збільшують, застосовуючи його у вигляді дрібнодисперсного порошку. Для зменшення механічних витрат каталізатора у розпорошеному вигляді, часто застосовують **трєгери** – високопористі носії (асбест, пемзу та ін.), на поверхню яких наносять шар каталізатора. Збільшити активність каталізаторів можна за допомогою спеціальних домішок – **активаторів** або **промоторів**. Введення таких компонентів спричинює створення більшого числа активних центрів у каталізаторах та зміну їх на найбільш оптимальне розміщення на поверхні, збільшує питому активність каталізатора, тобто його активність, віднесену до одиниці площі поверхні.

Застосування промоторів дозволяє більш економно проводити важливі промислові процеси. Так, у синтезі аміаку замість дорогого вольфрамового

каталізатора застосовують дешеві каталізатори, що містять сплав магнетит Fe_3O_4 та активатори – Al_2O_3 , K_2O , CaO , SiO_2 .

У процесі роботи каталізаторів, особливо за високих температур, відбувається впорядкування структури (рекристалізація), внаслідок чого зменшується їх активність – каталізатор зістарюється. Каталітична активність зменшується, а часом навіть знищується деякими домішками у складі реагентів – каталітичними отрутами. Через наявність навіть незначних кількостей каталітичних отрут активні центри каталізаторів блокуються – здійснюється отруєння каталізаторів. Тому, для забезпечення довготермінової дії каталізаторів вихідні речовини старанно очищують від домішок.

У ряді випадків для уповільнення проходження реакцій необхідно використовувати спеціальні речовини: стабілізатори, інгібітори, пасиватори.

Як **інгібітори** застосовують різні неорганічні та органічні речовини або їх суміші. В деяких випадках інгібітори реагують з проміжними продуктами реакції, спричинюючи більш спокійний перебіг перетворення, а в інших – внаслідок адсорбції, блокують активні центри гетерогенної поверхні, на яких здійснюється перетворення за участю реагентів.

За участю **пасиваторів** здійснюються хімічні перетворення, внаслідок яких поверхня металів, що потребує захисту від корозії, вкривається захисними, механічно стійкими оксидними плівками (обробка поверхні концентрованою нітратною кислотою та її солями, хроматами). Внаслідок обробки сталі кислими солями $\text{Mn}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ та $\text{Fe}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ здійснюється, так звана, сольова пасивація, внаслідок утворення на її поверхні нерозчинних плівок фосфатів феруму та мангану.

Для уповільнення чи запобігання руйнування нестійких речовин до них додають речовини **стабілізатори**. Стабілізатори набули поширеного використання у нафтохімічному, харчовому, полімерному та косметологічному виробництвах. Найчастіше псування практично корисних речовин

пов'язане з їх окисненням, тому стабілізатори, зазвичай, мають назву антиоксидантів.

Завдання до самоконтролю

1. Сформулюйте та запишіть математичний вираз закону діючих мас. Який фізичний зміст константи швидкості гомогенної хімічної реакції, виходячи з формально-кінетичного підходу?

2. Обґрунтуйте, аналізуючи рівняння Арреніуса, фізичний зміст константи швидкості реакції. Поясніть зміст передекспоненційного множника у цьому рівнянні. Зазначте, від яких факторів залежить константа швидкості реакції?

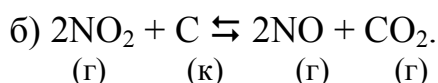
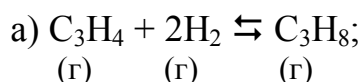
3. Чому швидкість реакції зростає в геометричній прогресії під час підвищення температури? Як можна визначити температурний коефіцієнт швидкості хімічної реакції, який його фізичний зміст?

4. Як можна визначити енергію активації реакції, використовуючи логарифмічну форму рівняння Арреніуса?

5. Що означають терміни каталіз, каталізатор, інгібітор? Як впливає каталізатор на швидкість хімічної реакції та на зміну енергії активації процесу?

6. Поясніть, чи у всіх випадках можна передбачити характер математичної залежності швидкості реакції від концентрації реагентів?

7. Відповідно до закону діючих мас складіть математичний вираз швидкості прямої та зворотної реакцій для наведених взаємодій. Як і у скільки разів зміниться швидкість прямої реакції за зниження тиску в системі у 3 рази?



8. Знаючи температурний коефіцієнт швидкості реакції γ , розрахуйте, на скільки градусів слід підвищити температуру в системі, щоб швидкість реакції зросла в n разів?

а) $n = 64, \gamma = 4$;

б) $n = 27, \gamma = 3$.

9. Тривалість реакції за температури 300 К становить 640 хвилин. Скільки часу потрібно для проходження реакції за наведеної в умові температури, якщо температурний коефіцієнт швидкості γ цієї реакції дорівнює двом? За $T = 370$ К.

10. Застосовуючи рівняння Арреніуса, знайдіть, яким буде значення константи швидкості реакції, що здійснюється за 300 К, якщо: а) $E_a = 70$ кДж/моль; б) $E_a = 100$ кДж/моль. В розрахунках прийняти значення передекспоненційного множника $A = 10^{12}$.

11. Розрахуйте енергію активації реакцій, що здійснюються за $T = 320$ К та характеризуються різними температурними коефіцієнтами швидкості:

а) $\gamma = 4$; б) $\gamma = 2$; в) $\gamma = 1,5$.

12. Дві реакції відбуваються з однаковою швидкістю за температури 30 °С. Яким буде співвідношення швидкостей цих реакцій за температури 70 °С, якщо температурний коефіцієнт швидкості однієї з них дорівнює 2,5, а іншої – 3?

13. Енергія активації деякої реакції складає 170 кДж/моль. Обчисліть, у скільки разів при проведенні реакції за 300 К збільшиться константа швидкості реакції за зменшення енергії активації: а) на 100 кДж/моль; б) на 50 кДж/моль; в) на 10 кДж/моль?

14. Константа швидкості деякої реакції за температури 20 °С дорівнює $3 \cdot 10^{-2}$, а за 50 °С – $4 \cdot 10^{-1}$ (умовних одиниць). Визначте E_a цієї реакції та яким буде значення константи швидкості реакції за температури 30 °С.

15. Дві реакції здійснюються за однаковим механізмом та мають однакові передекспоненційні множники, але їх енергії активації відрізняються на 100 кДж/моль. Наведіть обґрунтування, у скільки разів константа швидкості

однієї реакції є більшою за константу швидкості іншої, якщо реакції здійснюються: а) за 500 К; б) за 1000 К?

16. Обчисліть, у скільки разів зростає число активних молекул реагентів за підвищення температури від 293 К до 303 К, якщо енергія активації реакції складає 75 кДж/моль.

17. Та ж сама реакція ($E_a = \text{const}$) досліджується за двох температурних інтервалів: а) 100÷110 К; б) 300÷310 К. Поясніть, в якому випадку: за високої чи низької температури, є суттєвішою зміна швидкості реакції за підвищення температури на десять градусів?

18. Аналізуючи графічну форму розподілу молекул Максвелла – Больцмана за запасом енергії поясніть, що є причиною зростання швидкості реакції за підвищення температури? Чому за підвищення температури збільшується швидкість як ендотермічної, так і екзотермічної реакцій?

19. Поясніть фізичний зміст температурного коефіцієнту швидкості реакції γ . Виведіть формулу для розрахунку γ , використовуючи константи швидкості k_{T_2} та k_{T_1} для будь-якого температурного інтервалу.

20. Виведіть формулу для розрахунку енергії активації реакції з використанням двох відомих значень констант швидкості k_{T_1} та k_{T_2} за відповідних температур T_1 та T_2 .

21. Наведіть, який вигляд мають графіки температурних залежностей константи швидкості у випадках:

$$\text{а) } k = f(T); \text{ б) } \ln k = f\left(\frac{1}{T}\right); \text{ в) } \ln k = f(T).$$

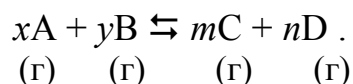
2.2. Хімічна рівновага. Оборотні процеси

2.2.1. Основні поняття хімічної рівноваги

Здійснення деяких хімічних реакцій слід одночасно розглядати, як перетворення реагентів у продукти (пряма реакція), так і взаємодія між продуктами з утворенням реагентів (зворотна реакція). Такі процеси здійснюються, як двосторонні перетворення, та супроводжуються несуттєвою зміною енергії Гіббса ($40 \text{ кДж} > \Delta G_T^0 > -40 \text{ кДж}$), тому неможливо досягти повного перетворення реагентів у продукти реакції.

У цьому випадку реакції ні в одному з напрямів здійснення не проходять до кінця, а досягають точно визначених співвідношень концентрацій реагентів та продуктів реакції, а тому такий стан називається станом **хімічної рівноваги**.

Розглянемо закономірності розвинення оборотного процесу у часі, де реагенти та продукти є газоподібними речовинами:



Якщо змішати вихідні речовини А та В, то в перший момент часу можливим є здійснення тільки прямої реакції, в результаті чого в системі з'являться речовини С та D. Але за появи продуктів прямої реакції почне здійснюватись зворотна реакція – перетворення С та D у вихідні речовини А і В. Спочатку швидкість реакції взаємодії реагентів є більшою за швидкість зворотного процесу ($\vec{v} > \tilde{v}$). Під час здійснення процесу концентрації реагентів зменшуються, а концентрації продуктів реакції збільшуються. Внаслідок відповідних змін концентрацій швидкість прямої реакції буде зменшуватись, а зворотної реакції навпаки – зростатиме. Нарешті, настане момент, коли швидкості прямої та зворотної реакцій досягнуть однакового значення ($\vec{v} = \tilde{v}$). Одночасно, концентрації учасників оборотних процесів набувають сталих значень, тобто склад реакційної суміші стає незмінним за сталих зовнішніх умов. Наведені кінетичні ознаки характеризують досягнення в

системі стану **хімічної рівноваги**, в якому одночасно відбуваються пряма та зворотна реакції. За термодинамічним підходом підтвердженням наближення до стану хімічної рівноваги є зменшення енергії Гіббса, а в момент досягнення рівноваги запас енергії Гіббса має залишатись незмінним ($\Delta G_p = 0$).

В оборотних процесах можливим є наближення до рівноважного стану, якщо починати здійснення процесу як з реагентів, так і з продуктів реакції. Схематично це показано на рис. 2.9, де по осі абсцис наведено склад реакційної суміші, а по осі ординат – запас енергії Гіббса учасників перетворення.

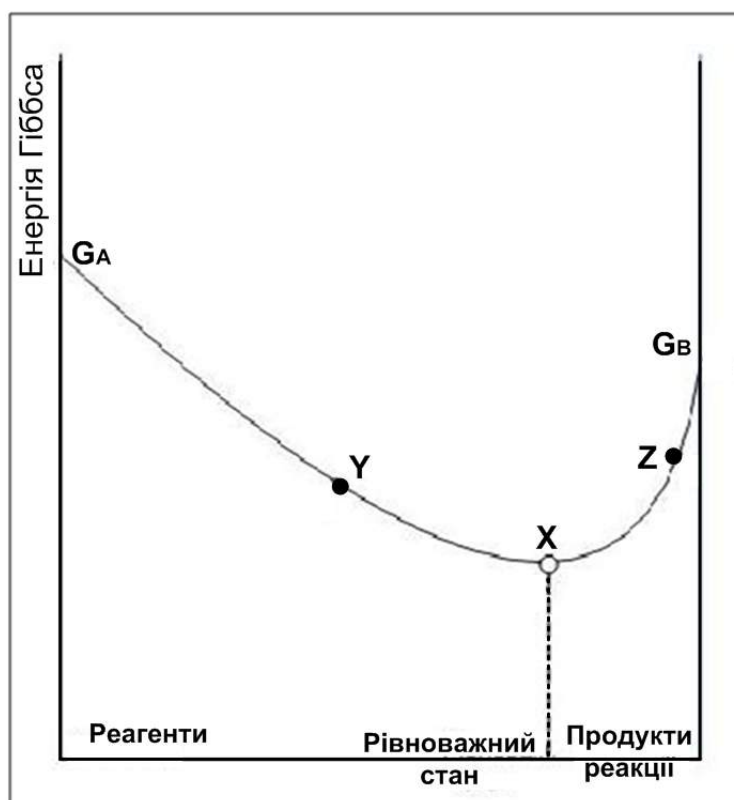


Рис. 2.9. Схема зміни енергії Гіббса під час оборотного процесу

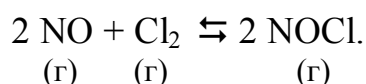
Так, точки G_A та G_B відповідають значенню енергії Гіббса реагентів та продуктів реакції. Точка X на рис. 2.9 відповідає стану хімічної рівноваги, а її абсциса - рівноважному стану системи. Відповідно, у рівноважній суміші міститься приблизно 30% реагентів та 70% продуктів реакції. Стан системи є реакційноздатним як для суміші, яка більш збагачена реагентами порівняно з рівноважним складом (точки, що знаходяться ліворуч від X на кривій), так і для

сумішей, що містять більшу кількість продуктів взаємодії (точки на кривій, що розміщені праворуч від X).

Таким чином, зі зменшенням енергії Гіббса одночасно відбувається перехід учасників реакції, як з точки Y до точки X ($\Delta G_I < 0$), так і з точки Z до точки X ($\Delta G_{II} < 0$), що підтверджує одночасний перебіг як прямої, так і зворотної реакції.

Досягнення рівноваги є можливим, якщо величини ΔH та $(-T\Delta S)$ є співставні за абсолютним значенням, але мають різні знаки за вказаних температури та тиску.

Для характеристики рівноважних процесів використовують поняття **константи рівноваги**. Розглянемо на прикладі гомогенної реакції, як скласти вираз для константи рівноваги



Відповідно до закону діючих мас, швидкості прямої та зворотної реакцій залежать від рівноважних концентрацій учасників взаємодії та можуть бути представлені виразами:

$$\vec{v} = \vec{k}[\text{NO}]^2 \cdot [\text{Cl}_2]; \quad \bar{v} = \bar{k}[\text{NOCl}]^2.$$

За умови хімічної рівноваги, швидкості обох реакцій стають однаковими ($\vec{v} = \bar{v}$), а тому можна прирівняти праві частини математичних виразів закону діючих мас:

$$\vec{k}[\text{NO}]^2 \cdot [\text{Cl}_2] = \bar{k}[\text{NOCl}]^2.$$

Якщо перенести константи швидкостей прямої та зворотної реакцій в одну частину рівняння, а рівноважні концентрації – в іншу, то одержуємо вираз:

$$K_c = \frac{\vec{k}}{\bar{k}} = \frac{[\text{NOCl}]^2}{[\text{NO}]^2[\text{Cl}_2]}.$$

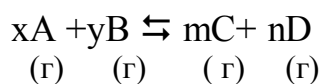
Відношення констант швидкостей прямої та зворотної реакції має назву **константи рівноваги**. Константа рівноваги K_c також може бути визначена з

співвідношення добутку рівноважних концентрацій продуктів реакції, піднесених у степені, які відповідають стехіометричним коефіцієнтам рівняння реакції, та добутку рівноважних концентрацій реагентів, також піднесених до відповідних степенів. Підстрочний індекс (с) вказує на те, що склад рівноважної суміші виражається з використанням молярних концентрацій відповідних речовин.

З виразу константи рівноваги випливає, що за умови рівноваги концентрації всіх учасників оборотного процесу пов'язані між собою. Зміна будь-якої з них спричинює зміну інших, але незмінним залишається співвідношення між ними. Тобто, K_c не залежить від концентрацій речовин, з яких починається наближення до стану рівноваги. Значення K_c дає можливість оцінити вихід продуктів реакції. Зокрема, якщо $K_c \ll 1$, то у рівноважній суміші практично відсутні продукти взаємодії та, навпаки, якщо $K_c \gg 1$, то переважають продукти прямої реакції, але майже відсутні реагенти. Досить часто вираз константи рівноваги при взаємодії газоподібних реагентів записують використовуючи рівноважні парціальні тиски учасників оборотної реакції. **Парціальним** називають тиск (p_i), який створював би газ, що знаходиться у газовій суміші, якщо тільки він один займав би об'єм, рівний загальному об'єму суміші. Чисельне значення p_i можна знайти за формулою

$$p_i = P_{\text{заг}} \chi_i,$$

де $P_{\text{заг}}$ – загальний тиск суміші газів, χ_i – молярна частка і-го газу. У цьому разі константа рівноваги для реакції



визначається виразом:

$$K_p = \frac{p_C^m p_D^n}{p_A^x p_B^y}.$$

Існує взаємозв'язок константи K_p з константою K_c . Так як гомогенна система являє собою ідеальний газовий розчин, то на неї розповсюджується закон Менделєєва-Клапейрона

$$pV = nRT.$$

Тоді, парціальний тиск кожного газу можна визначити з зазначеного рівняння:

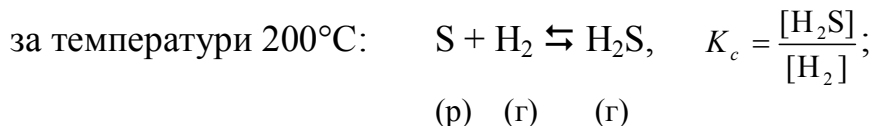
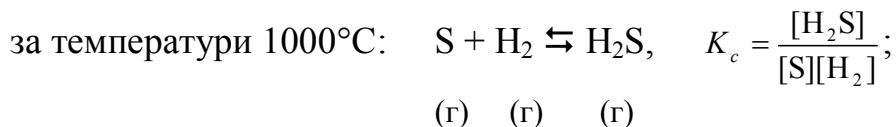
$$p_i = \frac{n_i}{V} RT.$$

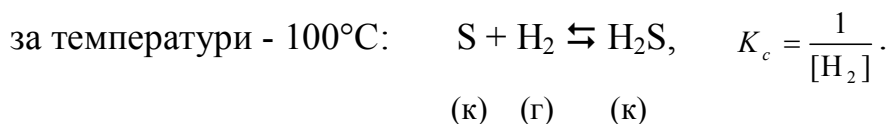
Враховуючи, що молярна концентрація може бути знайдена з співвідношення кількості газу до об'єму системи ($c = n/V$), то парціальний тиск дорівнює $p_i = cRT$. Тоді вираз, що ілюструє зв'язок константи K_p з константою K_c має вигляд:

$$K_p = \frac{c_C^m c_D^n (RT)^{m+n}}{c_A^x c_B^y (RT)^{x+y}} = K_c (RT)^{\Delta n}, \quad (2.7)$$

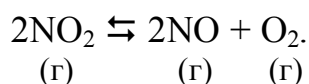
де Δn – зміна кількостей газів під час здійснення оборотної реакції, тобто $\Delta n = (m + n) - (x + y)$. Отже, якщо під час здійснення реакції збільшується кількість газів ($\Delta n > 0$), то $K_p > K_c$; у випадку зменшення кількості газів ($\Delta n < 0$): $K_p < K_c$. Для стану рівноваги у конденсованих системах $K_p = K_c$, оскільки $\Delta n = 0$.

Якщо рівновага досягається у гетерогенній системі, де співіснують кристалічні або рідкі речовини з газоподібними, то враховуючи, що на одиниці площі поверхні конденсованої фази число частинок речовини є незмінним (так само, як і їх концентрація у об'ємі фази), то у вираз константи рівноваги (2.7) включають тільки концентрації (або парціальні тиски) газоподібних речовин. Так, для рівноваг, які встановлюються при утворенні гідрогенсульфіду (H_2S) за різних температур, вирази констант рівноваги K_c будуть відрізнятись:





Приклад. У колбі об'ємом 5 л, в якій за 600 К проходить розклад нітроген(IV) оксиду за рівнянням реакції:



В момент досягнення рівноваги дисоціації тиск газової суміші дорівнює 1 атм, при цьому аналіз складу колби показує наявність 3,45 г NO₂, 0,60 г NO та 0,32 г O₂. Розрахуйте значення констант рівноваги K_c та K_p наведеної реакції за вказаної температури.

Розв'язок. Визначимо у газовій рівноважній суміші кількості компонентів:

$$n(NO_2) = \frac{m(NO_2)}{M(NO_2)} = \frac{3,45 \text{ г}}{46 \text{ г/моль}} = 7,5 \cdot 10^{-2} \text{ моль};$$

$$n(NO) = \frac{m(NO)}{M(NO)} = \frac{0,60 \text{ г}}{30 \text{ г/моль}} = 2,0 \cdot 10^{-2} \text{ моль};$$

$$n(O_2) = \frac{m(O_2)}{M(O_2)} = \frac{0,32 \text{ г}}{32 \text{ г/моль}} = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ моль}.$$

Відповідно, молярні концентрації компонентів рівноважної системи становлять:

$$[NO_2] = \frac{7,5 \cdot 10^{-2} \text{ моль}}{5 \text{ л}} = 1,5 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л};$$

$$[NO] = \frac{2,0 \cdot 10^{-2} \text{ моль}}{5 \text{ л}} = 4,0 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л};$$

$$[O_2] = \frac{1,0 \cdot 10^{-2} \text{ моль}}{5 \text{ л}} = 2,0 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}.$$

Розрахуємо значення константи рівноваги K_c :

$$K_c = \frac{[O_2] \cdot [NO]^2}{[NO_2]^2} = \frac{(2 \cdot 10^{-3}) \cdot (4 \cdot 10^{-3})^2}{(1,5 \cdot 10^{-2})^2} = 1,42 \cdot 10^{-4}.$$

Для розрахунку константи рівноваги K_p потрібно визначити значення парціальних тисків компонентів рівноважної газової суміші, використовуючи рівняння Менделєєва-Клапейрона:

$$p_i V = n_i RT.$$

$$p_i = \frac{[n_i]}{V}(\text{моль/л}) \cdot R(\text{л} \cdot \text{атм/К} \cdot \text{моль}) \cdot T(\text{К}):$$

$$p_{\text{NO}_2} = 1,5 \cdot 10^{-2} \cdot 0,082 \cdot 600 = 0,738 \text{ атм};$$

$$p_{\text{NO}} = 4,0 \cdot 10^{-3} \cdot 0,082 \cdot 600 = 0,197 \text{ атм};$$

$$p_{\text{O}_2} = 2,0 \cdot 10^{-3} \cdot 0,082 \cdot 600 = 0,098 \text{ атм}.$$

Відповідно, значення K_p становить:

$$K_p = \frac{p_{\text{NO}}^2 p_{\text{O}_2}}{p_{\text{NO}_2}^2} = \frac{(0,197)^2 \cdot (0,098)}{(0,738)^2} = 6,98 \cdot 10^{-3}.$$

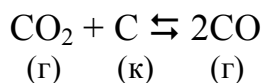
Значення константи рівноваги K_p також можна розрахувати, виходячи зі значення K_c , застосовуючи встановлене чинне співвідношення (2.7):

$$K_p = K_c (RT)^{\Delta n}.$$

Враховуючи, що під час проходження прямої реакції кількість газів збільшується на 1 моль, то $\Delta n = 3 - 2 = 1$. Визначимо значення константи рівноваги K_p :

$$= 1,42 \cdot 10^{-4} \cdot 0,082 \cdot 600 = 6,98 \cdot 10^{-3}.$$

Приклад. У герметичну колбу об'ємом 100л внесено карбон (IV) оксид, парціальний тиск якого складає 0,8 атм, та надлишок вугілля. За підвищення температури до 1173 К в системі встановлюється рівновага; значення константи рівноваги становить $K_p = 0,17$.



Розрахуйте:

- яким буде парціальний тиск CO у стані рівноваги;
- яка кількість карбон (II) оксиду CO знаходиться в рівноважній суміші;
- яким буде значення загального тиску в системі під час досягнення стану рівноваги.

Розв'язок. Позначимо зміну парціального тиску CO_2 під час досягнення рівноважного стану через x (атм). Визначимо, яким буде значення парціальних тисків інших газів у рівноважному стані:

Речовина	C	CO ₂	CO
Початкове значення парціального тиску	–	0,8	0
Значення парціального тиску у стані рівноваги	–	0,8 – x	2x

Наведемо вираз константи рівноваги гетерогенної реакції:

$$K_p = \frac{p_{\text{CO}}^2}{p_{\text{CO}_2}} = \frac{(2x)^2}{0,8-x} = 0,17.$$

Для знаходження зміни парціального тиску CO₂ під час досягнення рівноважного стану необхідно розв'язати квадратне рівняння:

$$4X^2 + 0,17X - 0,136 = 0;$$

$$X = \frac{-0,17 + \sqrt{0,17^2 + 4 \cdot 4 \cdot 0,136}}{8} = 0,16 \text{ атм.}$$

Відповідно, значення парціального тиску CO у стані рівноваги дорівнює

$$p_{\text{CO}} = 2X = 0,32 \text{ атм.}$$

Кількість CO у рівноважному стані знайдемо використавши рівняння стану ідеального газу:

$$pV = nRT$$

$$n(\text{CO}_2) = \frac{pV}{RT} = \frac{0,32 \text{ (атм)} \cdot 100 \text{ (л)}}{0,082 \left(\frac{\text{л} \cdot \text{атм}}{\text{К} \cdot \text{моль}} \right) \cdot 1173 \text{ К}} = 0,33 \text{ моль.}$$

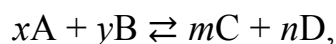
Загальний тиск у системі становить:

$$P_{\text{заг}} = p_{\text{CO}} + p_{\text{CO}_2} = 0,32 + (0,8 - 0,16) = 0,96 \text{ атм.}$$

2.2.2. Розрахунок константи рівноваги за термодинамічними даними

Розрахунок зміни енергії Гіббса дозволяє зробити висновок стосовно того, якою мірою використовуються реагенти під час перетворення, а також, чи є можливість здійснення одночасно двостороннього перетворення за заданих умов. Тобто, стає можливим поєднати термодинамічний та кінетичний підходи під час опису перетворень [3].

Якщо розглянути кінетично оборотну реакцію:



яка може здійснюватись як двостороннє перетворення за сталих тиску та температури, то слід взяти до уваги, що склад системи буде змінюватись кількісно і якісно під час переходу від нерівноважного стану до рівноважного. Такий перехід є можливим при переході від довільних початкових концентрацій до рівноважних за рахунок зміни енергії Гіббса. Однакові енергії, що відповідають вихідним та рівноважним станам системи, оцінюються відповідними значеннями:

$$-RT \ln K_C = -RT \ln \frac{[C]^m \cdot [D]^n}{[A]^x \cdot [B]^y} < -RT \ln \frac{(q_C)^m \cdot (q_D)^n}{(q_A)^x \cdot (q_B)^y}.$$

У разі здійснення довільного переходу від визначених умов стандартного вихідного нерівноважного стану, що відповідає сталим вихідним концентраціям реагентів ($q_i = 1 \text{ кмоль/м}^3$), до рівноважного стану системи з відповідними встановленими рівноважними концентраціями за сталої температури, здійснюється корисна робота:

$$\begin{cases} A^* = -\Delta G_T = G_o - G_{\text{рівн}} = RT \ln K_C - RT \ln \frac{(q_C)^m \cdot (q_D)^n}{(q_A)^x \cdot (q_B)^y} \\ \Delta G_T = \Delta H - T \Delta S. \end{cases}$$

Враховуючи зазначені умови стандартності вихідних концентрацій, одержуємо вираз:

$$-RT \ln \frac{(q_C)^m \cdot (q_D)^n}{(q_A)^x \cdot (q_B)^y} = 0;$$

$$-RT \ln K_C = \Delta G_T = \Delta H_{298}^0 - T \Delta S_{298}^0. \quad (2.8)$$

Співвідношення (2.8) дозволяє розрахувати величину K_C за зміною енергії Гіббса під час досягнення рівноважного стану (за визначеної температури та встановлених рівноважних концентрацій учасників оборотної реакції), а далі оцінити ступінь перетворення реагентів [2]. Наведене рівняння має назву рівняння Вант-Гоффа в інтегральній формі. З аналізу рівняння (2.8) стає зрозумілим, що чим суттєвішим є зменшення енергії Гіббса (якщо $\Delta G_T^0 \ll 0$), то тим більшим буде значення константи рівноваги ($K_C \gg 1$). Відповідно, реагенти у системі будуть практично відсутні, оскільки більша частина їх зазнала перетворення у продукти. Якщо $\Delta G_T^0 \gg 0$, то у рівноважній суміші мають переважати вихідні речовини ($K_C \ll 1$). У випадку, якщо $\Delta G_T^0 = 0$, то підтверджується той факт, що $K_C = 1$.

Вираз рівняння ізобари (**рівняння Вант-Гоффа**) можна записати в експоненціальній формі:

$$K_C = e^{-\Delta G_T^0/RT} = e^{\Delta S_T^0/R} \cdot e^{-\Delta H_{298}^0/RT}. \quad (2.9)$$

З аналізу одержаного виразу можна встановити залежність константи рівноваги K_C від температури. Чим більшою є зміна ентальпії під час перетворення, тим суттєвішою буде зміна константи рівноваги за зміни температури. Якщо $\Delta H_{298}^0 = 0$, то константа рівноваги не залежить від температури. Знак « + » або « - » величини ΔH_{298}^0 у другому співмножнику рівняння (2.9) визначає характер зміни константи рівноваги за зміни температури. Відповідно до виразу (2.9), якщо пряма реакція супроводжується зростанням ентальпії $\Delta \vec{H} > 0$ (ендотермічний процес), то за підвищення температури константа рівноваги зростає і ступінь використання реагентів оборотної реакції буде збільшуватись. Навпаки, якщо пряма реакція супроводжується зменшенням ентальпії $\Delta \vec{H} < 0$ (екзотермічний процес), то за підвищення температури константа рівноваги зменшується, а ступінь використання продуктів оборотної реакції буде збільшуватись.

Множник $e^{\Delta S_T^0/R}$ в рівнянні (2.9) виконує роль коефіцієнта, який впливає на величину константи рівноваги. Проте, його значення є незалежними від впливу температури. Відповідно, описуючи довільний перехід від визначених умов сталими значеннями парціальних тисків реагентів ($p = 1,013 \cdot 10^5$ Па) до рівноважного стану системи з відповідними встановленими рівноважними парціальними тисками p_i , можна записати наступне співвідношення:

$$\begin{aligned}\Delta G_T^0 &= RT \ln \frac{(1,013 \cdot 10^5)^m (1,013 \cdot 10^5)^n}{(1,013 \cdot 10^5)^x (1,013 \cdot 10^5)^y} - RT \ln \frac{(p_C)^m \cdot (p_D)^n}{(p_A)^x \cdot (p_B)^y} = \\ &= RT \ln(1,013 \cdot 10^5)^{(n+m-x-y)} - RT \ln K_P = 41,65T \cdot \Delta n - RT \ln K_P.\end{aligned}$$

Рівняння, яке встановлює спосіб розрахунку константи рівноваги K_P за термодинамічними даними та характеризує залежність константи рівноваги від температури, має вигляд:

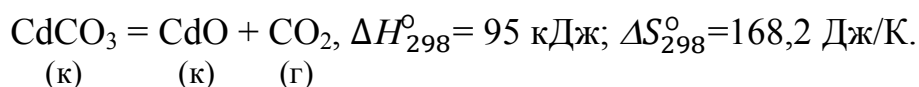
$$K_P = e^{(\Delta S_{298}^0 + 41,65 \cdot \Delta n)/R} \cdot e^{-\Delta H_{298}^0/RT}.$$

Досить часто розрахунки констант рівноваги проводять з використанням десяткових логарифмів:

$$\Delta H_{298}^0 - T \Delta S_{298}^0 = 95,8T \Delta n - 19,14T \lg K_P.$$

$$K_P = 10^{(\Delta S_{298}^0 + 95,8 \cdot \Delta n)/19,14} \cdot e^{-\Delta H_{298}^0/19,14T}.$$

Для ілюстрації розглянемо вплив зміни температури на константу рівноваги гетерогенної реакції термічного розкладу кадмій карбонату, використовуючи наведену інформацію про ентальпії утворення та стандартні ентропійні запаси учасників перетворення:



Реакція супроводжується зростанням кількості газів на 1 моль, тобто

$$\Delta n = 1 \text{ моль}.$$

Для розрахунку константи рівноваги використаємо рівняння:

$$\Delta G_T^{\circ} = \Delta H_{298}^{\circ} - T \Delta S_{298}^{\circ} = 95,8T \Delta n - 19,14T \lg K_P,$$

$$\Delta G_T^{\circ} [\text{Дж}] = 95000 - T \cdot 168,2 = -19,14T \lg K_P,$$

$$K_P = 10^{-95000/19,14T} \cdot 10^{(168,2+95,8)/19,14} = 10^{-4963/T} \cdot 10^{13,8}.$$

Визначимо зміну константи рівноваги в інтервалі температур 415 К÷615 К:

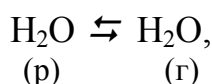
$$K_{415} = P_{\text{CO}_2} [\text{Па}] = 10^{-4963/415} \cdot 10^{13,8} = 69,2 \text{ Па},$$

$$K_{515} = P_{\text{CO}_2} [\text{Па}] = 10^{-4963/515} \cdot 10^{13,8} = 0,146 \cdot 10^5 \text{ Па},$$

$$K_{615} = P_{\text{CO}_2} [\text{Па}] = 10^{-4963/615} \cdot 10^{13,8} = 5,37 \cdot 10^5 \text{ Па}.$$

Таким чином, зростання температури призводить до збільшення значення константи рівноваги і, відповідно, збільшується вихід продуктів прямої реакції (рівновага зміщується в напрямку прямої реакції).

На прикладі рівноваги



що встановлюється за температури 293 К і, якій відповідає значення тиску насиченої пари води $2,1 \cdot 10^3$ Па, визначимо значення стандартних змін ентальпії та ентропії ΔH_{298}° , ΔS_{298}° для вказаного фазового перетворення.

Вираз константи рівноваги для цього перетворення має вигляд:

$$K_T = P_{\text{H}_2\text{O}}.$$

Враховуючи, що процес випаровування супроводжується зростанням кількості газів на 1 моль ($\Delta n = 1$ моль), зміна енергії Гіббса під час здійснення процесу за 293 К становить:

$$\Delta G_{293}^{\circ} [\text{Дж}] = 95,8 \cdot 293 - 293 \lg(2,1 \cdot 10^3) = 9438 \text{ Дж}.$$

Під час кипіння води за температури 373 К тиск насиченої пари складає $1,013 \cdot 10^5$ Па, тому зміна енергії Гіббса процесу, відповідно, дорівнює:

$$\Delta G_{373}^{\circ} [\text{Дж}] = 95,8 \cdot 373 - 19,14 \cdot 373 \lg(1,013 \cdot 10^5) = 0;$$

$$\Delta G_{373}^{\circ} = \Delta H_{298}^{\circ} - 373 \Delta S_{298}^{\circ} = 0.$$

Вирішуючи систему рівнянь відносно зміни ентропії (ΔS_{298}°),

$$\begin{cases} \Delta G_{293}^{\circ} = \Delta H_{298}^{\circ} - 293\Delta S_{298}^{\circ}, \\ \Delta H_{298}^{\circ} = 373\Delta S_{298}^{\circ}, \end{cases}$$

знаходимо значення зміни ентропії та зміни ентальпії:

$$\Delta S_{298}^{\circ} = \frac{\Delta G_{293}^{\circ}[\text{Дж}]}{(373-293)[\text{К}]} = \frac{9438}{80} = 118 \text{ Дж/К},$$

$$\Delta H_{298}^{\circ} = \Delta G_{373}^{\circ} + 293\Delta S_{298}^{\circ} = 9438 + 293 \cdot 118 = 44012 \text{ Дж} = 44,01 \text{ кДж}.$$

Завдання до самоконтролю

1. Які реакції називають оборотними? Як характеризують стан хімічної рівноваги з погляду термодинаміки, кінетики?

2. Який фізичний зміст константи рівноваги хімічної реакції? Від яких факторів вона залежить? Навести приклади виразів констант рівноваги для гомогенних і гетерогенних процесів.

3. Як пов'язані константа рівноваги процесу і зміна енергії Гіббса під час наближення системи до рівноважного стану?

4. Наведіть, який вигляд мають графіки температурних залежностей константи рівноваги:

$$K = f(T);$$

$$\ln K = f\left(1/T\right);$$

$$\ln K = f(T).$$

5. Базуючись на аналізі енергетичних діаграм переходу оборотних реакцій ($R \rightleftharpoons P$), розрахуйте, яким буде значення енергії активації зворотних реакцій \vec{E}_A , якщо відомі наступні характеристики для реакцій, що здійснюються в прямому напрямку:

а) $\vec{E}_a = 120 \text{ кДж/моль}$, $\Delta \vec{H} = 60 \text{ кДж}$;

б) $\vec{E}_a = 80 \text{ кДж/моль}$, $\Delta \vec{H} = -70 \text{ кДж}$.

Використовуючи рівняння Арреніуса, наведіть обґрунтування, для якої з реакцій, прямої чи зворотної, у кожному випадку (а, б), за підвищення температури в однаковому температурному інтервалі ΔT спостерігається більш суттєва зміна швидкості реакції.

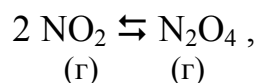
6. Наведіть можливі обґрунтування наступним твердженням:

а) чим більшим є значення теплового ефекту реакції, тим суттєвіше змінюється константа рівноваги за зміни температури;

б) чому за підвищення температури не однаково зростають швидкості прямої та зворотної реакцій.

7. Використовуючи рівняння Вант-Гоффа та вважаючи, що безтемпературний множник в рівнянні є однаковим для обох перетворень, поясніть, як зміниться значення константи рівноваги для кожної з реакцій за підвищення температури від 300 К до 320 К?

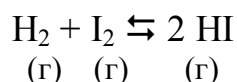
8. Для оборотної реакції:



за температури 298 К відоме значення константи рівноваги $K_c = 4,0 \cdot 10^{-2}$. У колбу об'ємом 1 л за вказаних умов внесли 0,05 моль N_2O_4 та 0,025 моль NO_2 .

Обґрунтуйте, чи відповідає склад системи рівноважному? Розрахуйте концентрації учасників перетворення у рівноважному стані.

9. Для оборотної реакції:

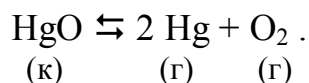


за температури 746 К відоме значення константи рівноваги $K_c = 50$. У колбу об'ємом 1 л за вказаних умов внесли 0,5 моль I_2 , 0,2 моль H_2 та 1,0 моль HI .

Поясніть, яка кількість кожної речовини міститься у реакційній суміші в момент досягнення рівноважного стану?

10. У колбу об'ємом 10 л внесено 20 г кристалічного HgO та створено вакуум. Вміст колби нагрівали до температури 673 К. За цих умов відбувається

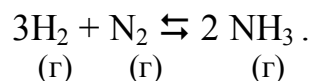
розклад оксиду відповідно схеми на кисень та пари ртуті і встановлюється рівновага:



За температури 673 К значення константи рівноваги K_c дорівнює 0,02.

Обчислити, яким є значення константи рівноваги K_p за цієї ж температури. Знайдіть парціальні тиски газу кисню, пари ртуті та загальний тиск газової суміші.

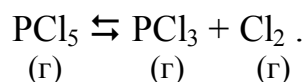
11. У колбі за температури 200 °С внесено 2,0 моль N_2 та 3,0 моль H_2 , при цьому газу створюють тиск 10 атм. Через деякий час після досягнення рівноважного стану молярна частка NH_3 становить 50%.



Розрахуйте:

- а) якими будуть значення парціальних тисків газів у рівноважному стані;
- б) значення константи рівноваги K_p за наведених умов.

12. Під час встановлення рівноваги за температури 250 °С, якщо розпаду зазнає 80% PCl_5 , загальний тиск становить 1 атм:



Розрахуйте:

- а) яким буде значення константи рівноваги K_p за наведених умов;
- б) яка частка фосфор пентахлориду зазнає розкладу, якщо в рівноважному стані тиск у колбі становить 5 атм?

2.3. Зміщення хімічної рівноваги

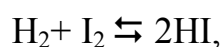
2.3.1. Принцип Ле Шательє

Система, яка досягла стану рівноваги, перебуватиме у ньому скільки завгодно часу, за умови, що параметри стану залишатимуться незмінними. Зміна хоча б одного з параметрів (p , T , c) виводить систему з стану динамічної рівноваги: на деякий час швидкості прямої та зворотної реакцій стають нерівними. Через деякий час поновлюються однакові значення швидкостей обох реакцій, що здійснюються, а в системі знову встановлюється рівновага. Однак значення рівноважних концентрацій у нових умовах є іншими. Перехід системи від одного рівноважного стану до іншого визначають як **зміщення** або **зсув рівноваги**.

Закономірний вплив зовнішніх умов на стан рівноваги оборотних реакцій був встановлений у 1884 р. французьким вченим Ле Шательє. **Принцип зміщення рівноваги Ле Шательє** полягає у наступному: «Якщо на систему, яка перебуває в стані динамічної рівноваги, діє зовнішній фактор, то зміщення рівноваги здійснюється в напрямку того процесу, проходження якого чинить протидію зовнішньому впливу».

2.3.2. Вплив зміни концентрацій на стан рівноваги

Вплив зміни концентрацій учасників оборотної реакції. Якщо підвищити концентрацію одного з учасників рівноваги, то спостерігатиметься збільшення швидкості тієї реакції, проходження якої зменшить їх концентрацію. Так, при збільшенні концентрації учасників прямої реакції рівновага зміщуватиметься в бік утворення продуктів. Наприклад, збільшення концентрації водню в системі (зовнішній вплив), де здійснюється оборотна реакція



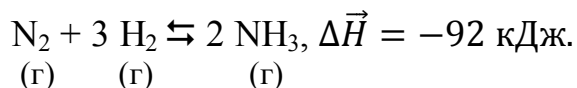
приведе до зміщення рівноваги в напрямку процесу утворення гідроген йодиду (здійснення такого процесу забезпечує ефект протидії наведеному впливу –

зменшення концентрації H_2). Зміщення рівноваги в бік прямої реакції може бути забезпечене внаслідок вилучення з рівноважної суміші продуктів цієї реакції. Так, за зменшення концентрації HI в рівноважній системі швидкість зворотного процесу зменшується, але досягається більш повне використання водню та йоду за здійснення прямої реакції і, відповідно, спостерігається збільшення концентрації HI , що є протидією зовнішньому впливу. Зміщення рівноваги в бік зворотної реакції забезпечуватиметься збільшенням концентрації продуктів або зменшенням концентрацій реагентів.

2.3.3. Вплив зміни температури на стан рівноваги

За нагрівання рівноважної системи рівновага процесу зміщується в напрямку ендотермічної реакції, навпаки за охолодження – в напрямку екзотермічної реакції.

Розглянемо рівноважну систему, яка містить азот, водень та аміак. Утворення аміаку з простих речовин, з азоту та водню, супроводжується виділенням енергії, це – екзотермічна реакція:



Зміщенню рівноваги в напрямку прямої реакції сприяє зниження температури, тому що вказана зовнішня дія зустрічає протидію – підвищення температури під час екзотермічного процесу утворення аміаку (NH_3). Вказане зміщення рівноваги проходить відповідно до рівняння Вант-Гоффа (2.9):

$$K_c = X \cdot e^{-\Delta H_{298}^0 / RT}. \quad (2.10)$$

Зниження температури призводить до зростання K_c екзотермічної реакції. Для зручності побудови і аналізу залежності $K_c = f(T)$ (рис. 2.10, а) рівняння (2.10) набуває вигляду:

$$K_c = e^{b/T}, \text{ де } b = \frac{\Delta H}{R}.$$

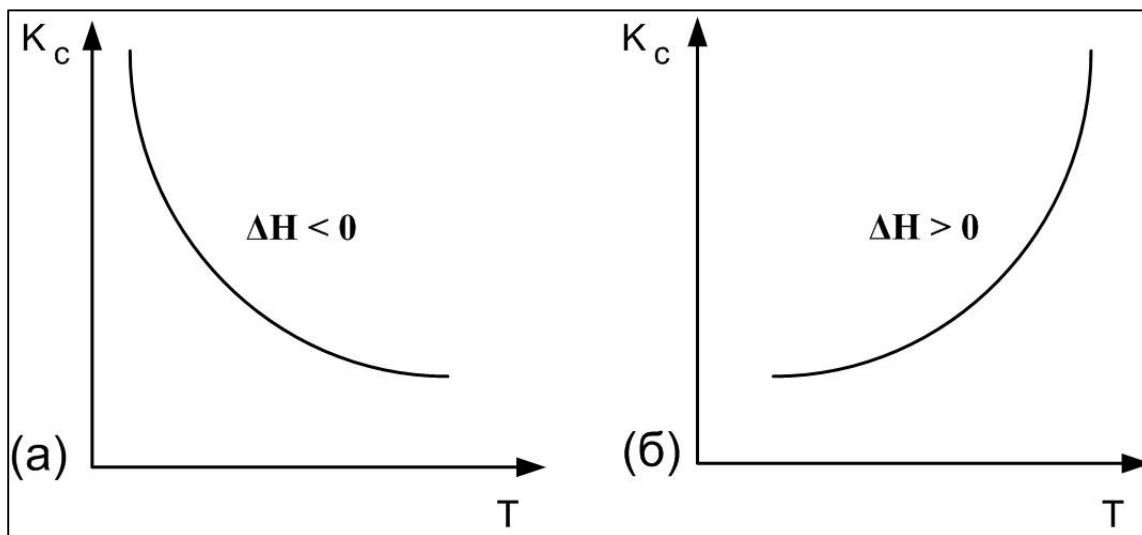


Рис. 2.10. Залежність констант рівноваги від температури для: а) екзотермічної реакції і б) ендотермічної реакції

Висновок про зміщення рівноваги можна також підтвердити, аналізуючи вираз константи рівноваги, одержаний із співвідношення:

$$K_c = \frac{\vec{k}}{\overleftarrow{k}} = \frac{A_1 \cdot e^{-\vec{E}_a/RT}}{A_2 \cdot e^{-\overleftarrow{E}_a/RT}}.$$

Оскільки $\vec{E}_a^{\text{екзо}} < \overleftarrow{E}_a^{\text{ендо}}$, то за зниження температури швидкість прямої екзотермічної реакції меншою мірою знижується порівняно зі швидкістю зворотної ендотермічної реакції. Тому, відповідно, рівновага зміщується в напрямку екзотермічної реакції і зростає вихід аміаку – продукту прямої реакції.

Підігрів рівноважної системи призведе до зміщення рівноваги в напрямку зворотної реакції, тому що така спричинена зовнішня дія буде зустрічати протидію – зниження температури під час здійснення ендотермічного процесу розкладу аміаку. З рівняння Вант-Гоффа (2.9) знаходимо цьому підтвердження: зростання температури призводить до збільшення K_c ендотермічного процесу (рис. 2.10, б). У випадку ендотермічної реакції температурна залежність константи рівноваги набуває вигляду:

$$K_c = e^{-b/T}, \text{ де } b = -\frac{\Delta H}{R}.$$

У даному випадку за підвищення температури більшою мірою спостерігається зростання швидкості зворотної ендотермічної реакції, ніж прямої – екзотермічної. Рівновага зміщується в напрямку ендотермічного процесу і, відповідно, збільшується вихід N_2 та H_2 – продуктів зворотної реакції розкладу аміаку.

Для випадку, коли пряма реакція є екзотермічною ($\Delta \vec{H} < 0$), то за збільшення температури константа рівноваги зменшуватиметься (рис.2.10, б), а тому зростатиме вихід реагентів.

Зміщенню рівноваги в бік прямої реакції сприятиме зниження температури, тому що вказана зовнішня дія зустрічатиме протидію – збільшення температури під час екзотермічної реакції утворення NH_3 . Вказане зміщення рівноваги проходить відповідно до рівняння Вант-Гоффа: зниження температури призводить до зростання K_c екзотермічної реакції (меншою мірою знижується швидкість екзо- реакції порівняно з ендотермічною). Підігрів рівноважної системи призведе до зміщення рівноваги в напрямку зворотної реакції, тому що така спричинена зовнішня дія зустрічатиме протидію – зниження температури під час здійснення ендотермічного процесу розкладу аміаку. З рівняння Вант-Гоффа знаходимо цьому підтвердження: зростання температури призводить до зростання K_c ендотермічного процесу (за підвищення температури спостерігається підвищення швидкості ендотермічної реакції більшою мірою порівняно з екзотермічною).

2.3.4. Вплив зміни тиску на стан рівноваги

Під час зміни тиску рівновага зміщується тільки у тих оборотних реакціях, які супроводжуються зміною кількості речовин у газоподібному стані. Підвищення тиску зміщує рівновагу в бік процесів, які супроводжуються зменшенням тиску (проходять зі зменшенням кількості газів), а зниження тиску – в бік процесу, який супроводжується збільшенням тиску (здійснюються з

збільшенням кількості газів). Так, для системи, в якій встановилася рівновага за участю газів:



сумарна кількість газів реагентів є більшою, ніж кількість утворених газів продуктів, (3 моль реагентів газів) > (2 моль продуктів газів), а тому здійснення прямої реакції супроводжується зменшенням тиску. Якщо за встановленої рівноваги підвищити тиск, то має здійснитися зміщення рівноваги в бік саме прямої реакції, оскільки її здійснення забезпечить ефект протидії на зовнішню дію, а саме - зниження тиску.

Підтвердження такому зміщенню рівноваги може дати аналіз закону діючих мас. Збільшення тиску в z разів призведе до зменшення об'єму реакційного простору:

$$V' = V/z,$$

відповідно має зрости у z разів концентрація всіх учасників рівноваги

$$c(R)' = \frac{n(R)}{V/z} = z c(R)$$

та одночасно збільшаться швидкості як прямої, так і зворотної реакції, але по різному:

$$\begin{aligned} \vec{v} &= \vec{k} [\text{SO}_2]^2 [\text{O}_2]; & \overleftarrow{v} &= \overleftarrow{k} [\text{SO}_3]^2; \\ \vec{v}' &= \vec{k} [n\text{SO}_2]^2 [n\text{O}_2] = n^3 \vec{v}; & \overleftarrow{v}' &= \overleftarrow{k} [n\text{SO}_3]^2 = n^2 \overleftarrow{v}; \\ & & \vec{v}' &> \overleftarrow{v}'. \end{aligned}$$

Спостерігатиметься суттєвіше зростання швидкості тієї реакції, яка йде за участю більшої кількості газів – як наслідок зміщення рівноваги буде спостерігатись для реакції, в якій утворюватиметься менша кількість газів.

Якщо знижувати тиск у рівноважній системі (дія зовнішня), то має спостерігатись зміщення рівноваги в бік тієї реакції, яка супроводжуватиметься зростанням тиску (протидія заподіяному впливу): в прикладі, який розглядається, буде зміщення рівноваги в бік процесу утворення SO_2 та O_2 .

Висновок про зміну значення константи рівноваги в залежності від зміни тиску в системі можна встановити, якщо проаналізувати спосіб представлення константи рівноваги K_c через молярні частки компонентів [5]. Рівноважна концентрація компоненту $[c_i]$ кінетично-оборотної реакції може бути визначена з використанням його молярної частки χ_i із співвідношення:

$$[c_i] = \chi_i \cdot \frac{\sum_i n_i}{V}, \quad (2.12)$$

де $\frac{\sum_i n_i}{V}$ – загальна концентрація речовин у системі. Загальна концентрація може бути визначена з рівняння Менделєєва-Клапейрона як:

$$\frac{\sum_i n_i}{V} = \frac{p}{RT}. \quad (2.13)$$

Враховуючи співвідношення (2.12) та (2.13), вираз для розрахунку константи рівноваги K_c оборотної реакції



може бути представлений через молярні частки компонентів у вигляді:

$$K_c = \frac{(\chi_C)^m \cdot (\chi_D)^n}{(\chi_A)^x \cdot (\chi_B)^y} \cdot \left(\frac{p}{RT}\right)^{m+n-x-y} = K_\chi \cdot \left(\frac{p}{RT}\right)^{\Delta n}, \quad (2.15)$$

де $K_\chi = \frac{(\chi_C)^m \cdot (\chi_D)^n}{(\chi_A)^x \cdot (\chi_B)^y}$, а Δn – зміна кількості речовини в газоподібному стані під час здійснення оборотної реакції.

Враховуючи взаємозв'язок між K_χ , K_c та K_p , складемо систему рівнянь:

$$\begin{cases} K_c = K_\chi \cdot \left(\frac{p}{RT}\right)^{\Delta n}, \\ K_c = \frac{K_p}{(RT)^{\Delta n}}. \end{cases} \quad (2.16)$$

Розв'язавши систему рівнянь (2.16) відносно K_χ , одержимо вираз, що встановлює залежність K_χ від тиску:

$$K_\chi = K_p \cdot (p)^{-\Delta n}. \quad (2.17)$$

Аналіз формули (2.17) показує, що у випадку, коли реакція супроводжується зростанням кількості газу, то K_χ буде зростати, якщо тиск у системі

зменшується. У протилежному випадку, тобто коли реакція супроводжується зменшенням кількості газу, K_x буде зростати, якщо тиск у системі збільшується. Так, за зниження тиску у системі, в якій в оборотному перетворенні (2.14) беруть участь оксиди сульфуру S(IV), S(VI) та кисень, рівновага зміщується в напрямку зворотної реакції, під час якої збільшується тиск ($\Delta n > 0$). У разі підвищення тиску в системі, де здійснюється оборотне перетворення (2.14), рівновага буде зміщуватись у напрямку прямої реакції, під час перебігу якої тиск знижується ($\Delta n < 0$).

2.3.5. Вплив каталізаторів на хімічну рівновагу

При введенні каталізатора у систему, в якій здійснюється оборотна реакція, відбувається зниження енергій активації як прямої, так і зворотної реакцій. Одночасно зростатимуть швидкості обох реакцій. Але різниця значень енергій активації після введення каталізатора залишатиметься такою самою, як за його відсутності та співпадатиме з тепловим ефектом реакції:

$$|\vec{E}_a - \tilde{E}_a| = |\vec{E}_a^* - \tilde{E}_a^*| = |\Delta H|.$$

Оскільки при зміні шляху проходження процесу внаслідок введення каталізатора ΔH залишатиметься незмінним, то залишатиметься незмінною і константа рівноваги, що впливає з рівняння Вант-Гоффа. Отже, каталізатор не зміщує рівновагу та не впливає на значення константи рівноваги, а лише пришвидшує досягнення стану рівноваги в оборотних реакціях.

Завдання до самоконтролю

1. Сформулюйте принцип Ле Шательє. Як можна передбачити вплив температури на зміщення стану хімічної рівноваги? Поясніть на прикладах.

2. Як можна змістити хімічну рівновагу за сталої температури? Як впливає зміна тиску, концентрації реагентів і продуктів реакції на рівноважний вихід?

3. Чому введення каталізатора не зміщує стан рівноваги?

4. Назвіть фактори, зміна яких:

а) спричинює порушення рівноваги та зміну константи рівноваги;

б) спричинює зміщення рівноваги, але не змінює значення константи рівноваги;

в) прискорює досягнення рівноважного стану, проте не спричинює зміщення рівноваги та не змінює значення константи рівноваги.

г) поясніть, чи буде спостерігатись зміщення рівноваги оборотної реакції, для якої $\Delta H = 0$?

5. Використовуючи енергетичну діаграму переходу, обґрунтуйте особливості здійснення оборотних реакцій у випадку введення каталізатора. Чи змінюються за наявності каталізатора значення:

а) константи швидкості прямої та зворотної реакцій;

б) значення теплового ефекту реакції;

в) значення константи рівноваги?

6. Відомі значення константи рівноваги деякої оборотної реакції за різних температур:

$$T = 500 \text{ K}$$

$$K_p = 2,24$$

$$T = 700 \text{ K}$$

$$K_p = 33,5$$

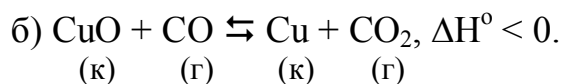
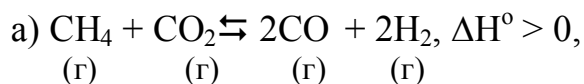
Наведіть обґрунтування, екзо- чи ендотермічною є пряма реакція?

7. Складіть математичний вираз константи рівноваги оборотних реакцій. Зміна яких умов призведе до зміщення рівноваги системи у напрямку прямої реакції:

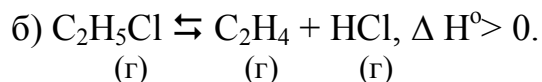
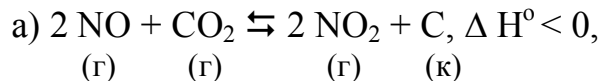
а) підвищення або зниження тиску;

б) збільшення або зменшення температури системи;

в) введення каталізатора?



8. Складіть математичний вираз константи рівноваги оборотних реакцій:



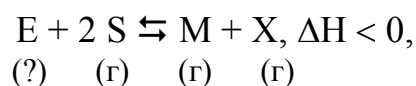
В якому напрямку зміститься рівновага кожної реакції:

а) за зменшення концентрації вихідних речовин;

б) за підвищення температури;

в) за збільшення тиску?

9. В якому агрегатному стані знаходиться сполука Е, що бере участь в оборотній реакції:



якщо за зниження тиску рівновага зміщується в бік зворотної реакції?

Наведіть вираз константи рівноваги реакції. У скільки разів потрібно збільшити концентрацію речовини S одночасно зі збільшенням тиску в системі у три рази, щоб швидкість прямої реакції збільшилась у 108 разів?

Вкажіть напрям зміщення рівноваги за підвищення температури.

3. РОЗЧИНИ ТА ЇХ ВЛАСТИВОСТІ

3.1. Класифікація розчинів. Загальні властивості розчинів

Розчином називають однофазну термодинамічно стійку систему змінного складу, що складається з двох або більшого числа незалежних компонентів.

Компонентами розчину є розчинник (А) та розчинена речовина (В). За розчинник приймається та речовина, фазовий стан якої зберігається під час утворення розчину. Якщо фазовий стан речовин, які утворили розчин, однаковий, то розчинником буде та, яка переважає за кількістю у даній системі.

Наприклад, якщо у розчині знаходиться 5 г цукру та 95 г води, то остання є розчинником, а цукор – розчиненою речовиною. Так само вода вважається розчинником при утворенні розчину з 25 г етанолу C_2H_5OH та 75 г води. Але при змішуванні 95 г C_2H_5OH та 5 г води за розчинник приймають етанол.

У залежності від агрегатного стану розчиненої речовини і розчинника розчини бувають газоподібні, тверді та рідкі.

Газоподібні розчини – це суміші газів, наприклад, повітря. Якщо між газами відсутня хімічна взаємодія, газова суміш підкоряється законам ідеальних газів.

Відомі декілька типів **твердих розчинів**: 1) розчини заміщення; 2) розчини вкорінення.

Тверді розчини заміщення утворюються при кристалізації рідких розчинів, якщо компоненти даного розчину мають однотипні кристалічні решітки та близькі за розмірами частинки компонентів. Обов'язковою умовою утворення такого розчину є наявність у компонентів однакового типу хімічного зв'язку. Як тверді розчини заміщення розглядають змішані кристали KCl і KBr , сплави металів Ag і Au , а також неметалів Si і Ge та ін.

У кристалічній структурі частинки одного компонента безладно заміщуються частинками іншого, при цьому співвідношення між числом частинок є довільним.

Тверді розчини вкорінення утворюються при вкоріненні менших за розмірами частинок одного компоненту у кристалічну решітку другого, що має більші частинки. Прикладом такого розчину є розчин вуглецю (неметалу) у залізі (металі), що утворюється при охолодженні розплаву цих речовин.

Рідкі розчини утворюються при розчиненні газоподібних, рідких або твердих речовин у рідкому дисперсійному середовищі (розчиннику). Цей тип розчинів належить до рідких однофазних систем, а більшість природних біологічних та хімічних процесів проходить саме між речовинами, які розчинені в рідких розчинниках.

Спільною ознакою розчинів у будь-якому фазовому стані є їх однофазність, тобто у розчині неможливо відрізнити частинку одного компонента від іншого.

Під час появи розчиненої речовини у розчиннику здійснюється фізико-хімічний процес **розчинення**. У результаті теплового руху молекул розчинника йде руйнування системи зв'язків між частинками розчиненої речовини, внаслідок чого здійснюється її подрібнення до стану молекул чи йонів та рівномірний розподіл у середовищі розчинника (дисперсійне середовище). Між розчинником і розчиненою речовиною відсутня поверхня поділу фаз, тому ці компоненти утворюють гомогенну систему, яка є термодинамічно стійкою і не руйнується при зберіганні.

Гомогенні стійкі системи, в яких частинки розчинених речовин за розмірами менші за 10^{-9} м, називають **істинними розчинами**.

Речовини, які під час розчинення дисоціюють, утворюючи йонні розчини, для яких характерною ознакою є струмопровідність, відносять до **електролітів**. Електроліти, які утворюють однофазні системи, – це розчинні солі, кислоти, луги.

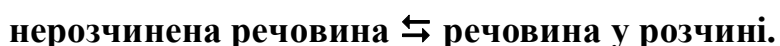
Речовини, які під час розчинення утворюють **молекулярні розчини**, для яких характерною ознакою є відсутність електричної провідності, відносять до **неелектролітів**. Більшість неелектролітів – органічні речовини, наприклад, спирти, вуглеводи, альдегіди, кетони та ін.

Здатність розчиненої речовини під час розчинення утворювати з розчинником гомогенну систему визначається **розчинністю**.

Розчинність речовин у рідинах суттєво залежить від природи розчиненої речовини і розчинника, температури та тиску.

Ще до теоретичного обґрунтування теорії розчинів експериментальним шляхом було встановлено правило, згідно з яким **подібне розчиняється у подібному**. Так, речовини з йонним (солі, луги) або полярним ковалентним (спирти, альдегіди) типом зв'язку добре розчинні у полярних розчинниках, в першу чергу у воді. Метиловий, етиловий та пропіловий спирти змішуються з водою в будь-яких співвідношеннях, бо містять сильнополярний зв'язок О–Н. По мірі подальшого збільшення вуглеводневого радикалу в молекулі R–ОН відбувається зменшення полярності О–Н зв'язку, і розчинність води у спиртах і спиртів у воді зменшується [5].

При розчиненні кристалічних речовин у рідинах процес розчинення має оборотний характер: одночасно здійснюється розчинення та зворотний йому процес кристалізації (виділення розчиненої речовини з розчину). У момент, коли за певної температури при збільшенні маси розчиненої речовини зрівнюються швидкості процесів розчинення та кристалізації, концентрація речовини в розчині над осадом стає сталою величиною. Такий розчин називають **насиченим**. Динамічна рівновага у насиченому розчині відображається схемою:



Мірою розчинності речовини є співвідношення маси або кількості розчиненої речовини у насиченому розчині до об'єму розчинника. Якщо

нагрітий насичений розчин обережно охолодити до кімнатної температури так, щоб не утворювались кристали солі, то можна одержати **пересичений** розчин. У пересиченому розчині вміст розчиненої речовини є більшим, ніж це потрібно для утворення насиченого розчину. Пересичений розчин нестабільний, тому при зміні умов (наприклад, збовтування або внесення кристалика солі – затравки для кристалізації) утворюється насичений розчин і кристали солі, що утворюють самотійну фазу.

У **ненасиченому** розчині вміст розчиненої речовини є меншим, ніж у насиченому, а тому розчин є гомогенним, і розчинена речовина не утворює самотійну фазу.

3.1.1. Аспекти фізико-хімічної теорії розчинення

Під час опису утворення розчинів на початкових етапах дослідження розглядалась переважно фізична сторона явища. Відповідно до **фізичної теорії**, запропонованої Вант Гоффом і Сванте Арреніусом, розчинення є розподілом розчиненої речовини у середовищі розчинника внаслідок дифузії.

У фізичній теорії не беруть до уваги можливу взаємодію у розчині між розчинником та розчиненої речовиною [6].

За **хімічною теорією**, розробленою у дослідженнях Д. І. Менделєєва, В. О. Кістяківського та І. О. Каблукова, у розчинах частинки розчиненої речовини і молекули розчинника безпосередньо взаємодіють між собою та знаходяться на близьких відстанях як у хімічних сполуках [7].

Наслідком такої взаємодії є існування нестійких сполук змінного складу – сольватів (у випадку водних розчинів – гідратів). В утворенні сольватів важливу роль відіграють міжмолекулярні, йонно-дипольні сили взаємодії, а в окремих випадках, і сили водневих зв'язків. Склад сольватів змінюється зі зміною складу розчинів, температури та інших факторів.

Підтвердженням сольватаційних явищ є:

- зміна об'єму розчинів порівняно з сумою об'ємів його компонентів;

- зміна забарвлення розчинів порівняно з забарвленням кристалічної розчинюваної речовини;
- наявність помітного теплового ефекту.

Процес сольватації завжди супроводжується виділенням енергії ($\Delta H_{\text{сольв.}} < 0$) внаслідок утворення зв'язків між частинками компонентами сольвату.

Слід розрізняти сильну і слабку сольватацію частинок за значеннями ентальпії сольватації при утворенні гідратованих йонів металів. **Сильна гідратація** характерна для багатозарядних катіонів з малим радіусом та проявляється в утворенні двох гідратних оболонок. У першій оболонці диполі молекул води орієнтуються у заданих положеннях, які схожі на кристалічну структуру води, та при цьому реалізується хімічний зв'язок найчастіше за донорно-акцепторним механізмом. У другій зоні гідратної оболонки молекули води тільки частково впорядковано орієнтовані відносно першої гідратної оболонки, яку можна розглядати як великий катіон (рис. 3.1). Під час сильної сольватації спостерігається значний тепловий ефект, а середній час існування молекул води у гідратній оболонці є значним.

У багатьох випадках забарвлення сольватованих йонів відрізняється від забарвлення кристалічних речовин, які вносяться у розчинник при утворенні розчинів. В окремих випадках гідратна вода входить до складу утворюваних кристалів у хімічно зв'язаному вигляді під час виділення розчинених речовин з насичених розчинів. Вода, що входить до складу кристалів, називається **кристалізаційною**, а самі речовини, що містять таку воду, – **кристалогідратами**. Збереження кристалогідратами забарвлення, характерного для відповідних розчинів, є прямим доказом існування відповідних гідратів. Наприклад, стійкими кристалогідратами є мідний купорос $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (блакитний), $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (фіолетовий), $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (білий), залізний купорос $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (блідо-зелений). Вони втрачають воду лише за нагрівання.

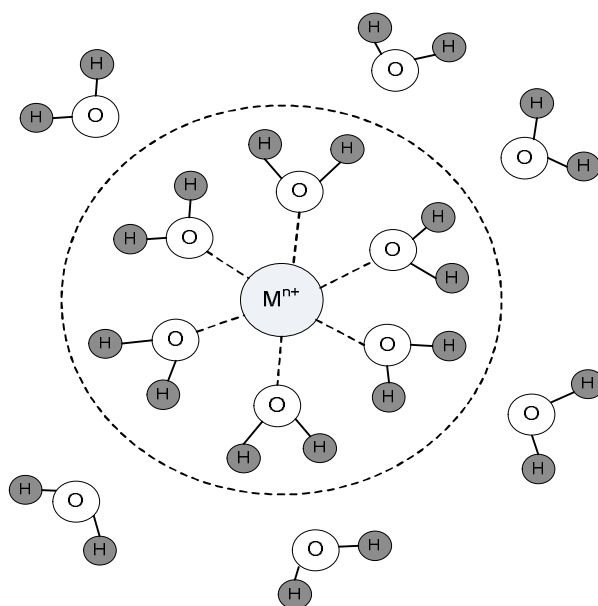


Рис. 3.1. Структура гідратної оболонки йонів

Слабка гідратація властива малозарядним йонам (катіонам і аніонам) з великим радіусом. Прикладом може бути гідратація катіонів лужних металів, оскільки заряд катіонів малий (+1), а розміри великі (табл. 3.1).

Таблиця 3.1. Порівняння характеристик сильно- та слабкогідратованих йонів

Характеристика	Слабкогідратовані йони		Сильногідратовані йони	
	Na ⁺	K ⁺	Al ³⁺	Cr ³⁺
Радіус йона в кристалах, пм	116	152	67,5	75,5
Середній час існування молекули води у гідратній оболонці, с	$1,2 \cdot 10^{-9}$	$8 \cdot 10^{-10}$	0,5	години

З таблиці видно, що енергія слабкої гідратації невелика. У такому випадку катіони лужних металів тільки орієнтують диполі води, але хімічної взаємодії не відбувається. При цьому число орієнтованих молекул води постійно змінюється, диполі води швидко виходять із контакту з йоном, замінюються іншими та мають малий час існування у гідратній оболонці.

Гідратовані катіони лужних металів – рухливі (нестійкі) аквакомплекси з йон-дипольною природою взаємодії та змінним складом гідратних оболонок. Мала стійкість гідратних оболонок призводить до того, що при кристалізації з

розчинів здатність до утворення кристалогідратів зменшується від Li^+ до Cs^+ , що обумовлено зменшенням йон-дипольної взаємодії з молекулами води зі зростанням радіуса катіона (табл. 3.2).

Таблиця 3.2. Характеристики гідратованих катіонів лужних металів.

Властивості	Li^+	Na^+	K^+	Rb^+	Cs^+
Йонний радіус, пм ($1\text{ пм} = 10^{-12}\text{ м}$)	90	116	152	166	181
Число молекул води, які контактують з катіоном	4; 6	6	6; 8	8	8
Радіус гідратованого катіона, пм	340	276	232	228	228
Середній час життя молекули води у гідратній оболонці катіона, с	$2 \cdot 10^{-9}$	$1 \cdot 10^{-9}$	$8 \cdot 10^{-10}$	$5 \cdot 10^{-10}$	$3 \cdot 10^{-10}$
$\Delta H_{\text{гідратації}}$, кДж / моль	-587	-473	-389	-364	-340

Отже, хімічна теорія розчинів відіграє важливу роль у розумінні структури розчинів, їх властивостей, процесів розчинення. Проте, у багатьох випадках, зокрема, для розведених водних розчинів користуються і фізичною теорією, оскільки у таких розчинах процес гідратації практично не впливає на властивості розчинів.

3.1.2. Термодинамічний аналіз процесу розчинення

Утворення розчину з компонентів – процес довільний, тому за сталих температури та тиску утворення розчину повинно супроводжуватися зменшенням **енергії Гіббса ΔG** системи ($\Delta G_{\text{розч.}} < 0$). На рис. 3.2 крива зображає залежність енергії Гіббса від складу бінарного розчину, утвореного двома рідкими компонентами А і В.

Для будь-якого складу $G < G'$, тобто енергія Гіббса розчину менша за енергію Гіббса системи з компонентів А і В, взятих у тих же кількостях, але не змішаних один з іншим.

На здійснення процесу розчинення як довільного чинять вплив зміни ентальпії та ентропії $\Delta G_{\text{розч}} = \Delta H_{\text{розч}} - T\Delta S_{\text{розч}}$.

Вплив ентропійного фактору на зміну $\Delta G_{\text{розч}}$ може бути сприятливим, якщо $\Delta S_{\text{розч}} > 0$. Це є можливим у випадку коли під час розчинення речовина переходить із упорядкованого рідкого чи кристалічного стану у більш неупорядкований стан розчину, з урахуванням виявлення слабких сольватаційних ефектів. Сприятливий внесок ентропійного фактору $-T\Delta S$ проявляється більше за підвищених температур, тоді, за зростання T запас енергії Гіббса зменшується. Внаслідок цього розчинність твердих і рідких речовин при нагріванні зазвичай збільшується.

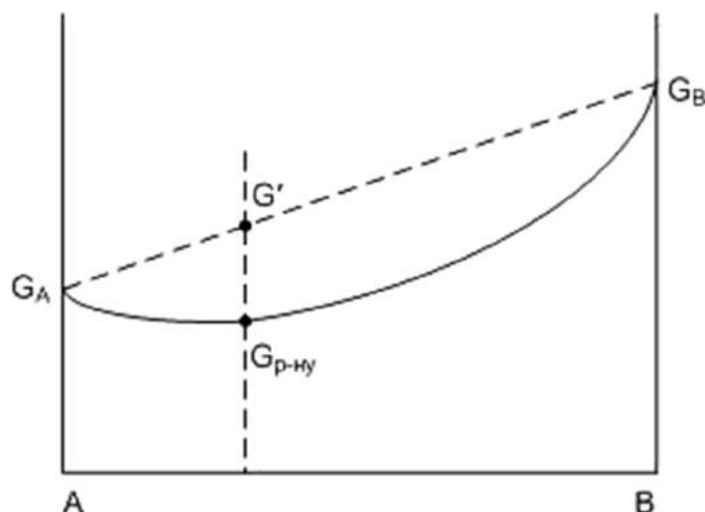


Рис. 3.2. Залежність зміни енергії Гіббса від складу розчину

При розчиненні газів у рідинах, а також в деяких випадках під час розчинення йонних кристалів, у разі виявлення ефективної сольватаційної взаємодії, система переходить до більш впорядкованого стану і запас ентропії зменшується ($\Delta S_{\text{розч}} < 0$). Вплив ентропійного фактора на розчинення газів є несприятливим: різнойменні знаки $-T\Delta S > 0$ та $\Delta G_{\text{розч.}} < 0$. Чим меншим є значення температури, тим більшою буде розчинність газів.

Тепловий ефект розчинення ($\Delta H_{\text{розч}}$) складається з суми зміни ентальпії під час руйнування вихідної структури розчиненої речовини та зміни ентальпії на стадії сольватації утворених частинок:

$$\Delta H_{\text{розч}} = \Delta H_{\text{руйн.структ}} + \Delta H_{\text{сольв}}$$

Чим більша енергія зв'язку між частинками у речовині, тим більшою є енергія, яку потрібно витратити на руйнування її структури.

При розчиненні йонних кристалів часто витрати на руйнування структури розчиненої речовини настільки великі, що не завжди компенсуються зміною ентальпії під час сольватації:

$$|\Delta H_{\text{руйн.структ}}| > |\Delta H_{\text{сольв}}|.$$

Тому тепловий ефект розчинення таких речовин буде ендотермічним ($\Delta H_{\text{розч}} > 0$), наприклад, при розчиненні таких солей як NH_4Cl , NH_4NO_3 , KNO_3 .

Розчинення речовин у рідкому розчиннику супроводжується виділенням енергії ($\Delta H_{\text{розч}} < 0$), якщо зміна ентальпії при сольватації більша за абсолютним значенням порівняно зі зміною ентальпії під час руйнування вихідної структури розчиненої речовини:

$$|\Delta H_{\text{сольв}}| > |\Delta H_{\text{руйн.структ}}|.$$

Такі випадки мають місце при розчиненні у воді лугів та кислот, а також полярних органічних речовин (глюкоза, гліцерин, спирт).

У цих випадках полярні молекули води ефективно сольватують йони H^+ , OH^- та багатозарядні йони з малим радіусом за рахунок йон-дипольних взаємодій, а також полярні молекули розчинених неелектролітів за рахунок міцних взаємодій за типом водневих зв'язків та Ван-дер-Ваальсових сил.

Тепловий ефект розчинення залежить також від співвідношення кількостей розчинюваної речовини та розчинника. Так, з даних табл. 3.3, у якій наведено величини $\Delta H_{\text{розч}}$ (температура 298 К) за різних молярних співвідношень $n(\text{HCl})/n(\text{H}_2\text{O})$, знаходить підтвердження той факт, що кожне

послідовне десятикратне розведення розчину зменшує додатковий внесок у тепловий ефект розчинення.

Таблиця 3.3. Теплові ефекти розчинення хлоридної кислоти у воді за різного складу розчину

Молярне співвідношення	1:1	1:10	1:100	1:1000	1:10000	1:50000
$\Delta H_{\text{розч}}, \text{кДж/моль}$	- 26,23	- 69,49	- 73,85	- 74,68	- 74,99	- 75,08

За більшого розведення $\Delta H_{\text{розч}}$ досягає постійного значення, після чого подальше додавання розчинника не спричинює зміну теплового ефекту. Зміна ентальпії під час розчинення 1 моль речовини **X** у розчиннику за стандартної температури при нескінченно великому розведенні ($\frac{n(X)}{n(\text{solv})} = 1/(200 \div 400)$) має назву **інтегральної теплоти розчинення** $\Delta H_{\text{розч}}^0(X)$.

Зазвичай, у гранично розведених водних розчинах сольватовані йони чи молекули позначають символами $X^{n+} \cdot aq$, $XY \cdot aq$.

Якщо при розчиненні молекулярних структур, утворених неполярними молекулами у неполярних розчинниках, незначні витрати на руйнування структури компенсуються виділенням енергії під час сольватації, то тепловий ефект розчинення дорівнює нулю:

$$\Delta H_{\text{розч}} = 0, (|\Delta H_{\text{сольв}}| \approx |\Delta H_{\text{руйн.структ}}|).$$

Також, утворення подібних розчинів не супроводжується зміною об'єму ($\Delta V_{\text{розч}} = 0$).

Розчини, при утворенні яких виконуються зазначені вище умови, називають **ідеальними**. Концентрація розчиненої речовини-неелектроліта в ідеальних розчинах складає $c(B) < 0,01$ моль/л. Модель ідеального розчину застосовують при вивченні фізичних властивостей розчинів.

3.2. Способи вираження складу розчинів

Оскільки під час утворення розчинів є можливим змішувати компоненти, використовуючи їх різне співвідношення, то можуть бути утворені розчини різного складу. Відомими є різні способи визначення складу розчинів, кожний з яких має переважне застосування у тій чи іншій галузі експериментальних досліджень. Розглянемо деякі з них.

1. Визначення складу розчину у частках.

Масова частка розчиненої речовини $\omega(B)$ – це фізична величина, що визначається відношенням маси розчиненої речовини до маси всього розчину:

$$\omega(B) = \frac{m(B)}{m(B) + m(A)} = \frac{m(B)}{V_p \cdot d_p},$$

де $m(B)$, $m(A)$ – відповідно маси розчинюваної речовини та розчинника, г; V_p – об'єм розчину, л; d_p – густина розчину, г/л.

Сума масових часток компонентів у двокомпонентній системі складає одиницю:

$$\omega(A) + \omega(B) = 1.$$

Молярна частка розчинника $\chi(A)$ – це фізична величина, що визначається співвідношенням кількості розчинника до суми кількостей усіх компонентів розчину:

$$\chi(A) = \frac{n(A)}{n(A) + n(B)}.$$

Очевидно, що сума молярних часток усіх компонентів розчину дорівнює одиниці, а тому, для двокомпонентного розчину: $\chi(B) = 1 - \chi(A)$.

Масова та молярні частки не змінюються при зміні температури.

2. Визначення складу розчинів за допомогою **концентрацій** розчиненої речовини. **Концентрації** – це фізичні величини, які визначають вміст розчиненої речовини у об'ємі розчину. Розрізняють концентрації: масову $\rho(B)$

та молярну $c(B)$.

Масова концентрація розчиненої речовини $\rho(B)$ – це фізична величина, що визначається відношенням маси розчиненої речовини до об'єму розчину:

$$\rho(B) = \frac{m(B)}{V_p},$$

де V_p – об'єм розчину, л; $m(B)$ – маса розчиненої речовини, г. Масова концентрація вимірюється в г/л.

Молярна концентрація розчиненої речовини $c(B)$ – це фізична величина, що визначається відношенням кількості розчиненої речовини до об'єму розчину:

$$c(B) = \frac{n(B)}{V_p},$$

де V_p – об'єм розчину, л; $n(B)$ – кількість розчиненої речовини, моль. Молярна концентрація вимірюється в моль/л.

Одночасно з терміном молярна концентрація розчиненої речовини користуються терміном молярна концентрація розчину.

Молярна концентрація еквівалентів (нормальність) $C\left(\frac{1}{z^*}B\right)$ – відношення кількості еквівалентів розчиненої речовини до загального об'єму розчину:

$$C\left(\frac{1}{z^*}B\right) = \frac{m(B)}{M\left(\frac{1}{z^*}B\right)V_{\text{розчину}}} = \frac{z^* m(B)}{M(B)V_{\text{розчину}}} = z^* C(B),$$

де $M\left(\frac{1}{z^*}B\right)$ – молярна маса хімічних еквівалентів речовини, г/моль; $M(B)$ – молярна маса розчиненої речовини; $m(B)$ – маса розчиненої речовини, г; $V_{\text{розчину}}$ – об'єм розчину, л; z^* – число еквівалентності.

3. Визначення складу розчину за допомогою **моляльності**.

Моляльність – це фізична величина, що визначається відношенням кількості розчиненої речовини до маси розчинника, вираженої у кілограмах:

$$C_m = \frac{n(B)}{G(A)} = \frac{m(B)}{M(B) \cdot G(A)},$$

де $G(A)$ – маса розчинника, кг; $m(B)$ та $M(B)$ – відповідно маса (г) та молярна маса (г/моль) розчинюваної речовини. Моляльність розчину вимірюється у моль/кг.

3.2.1. Приклади розв'язання типових задач

Приклад 1. Для розчину, утвореного при розчиненні 18 г фосфатної кислоти у 282 мл води, з густиною $d = 1031$ г/л, розрахуйте: а) масову частку кислоти ω ; б) молярну концентрацію $c(B)$; в) молярну концентрацію еквівалентів $c\left(\frac{1}{z}B\right)$; г) моляльність розчину C_m .

Розв'язок.

а) Оскільки густина води $d(\text{H}_2\text{O}) = 1000$ г/л, то маса 282 мл води складає 282 г, тоді маса одержаного розчину:

$$m_{\text{розч}} = m(B) + m(A) = 18 + 282 = 300 \text{ г.}$$

Знаходимо масову частку кислоти у розчині:

$$\omega(B) = \frac{m(\text{H}_3\text{PO}_4)}{m_{\text{розч}}} = \frac{18 \text{ г}}{300 \text{ г}} = 0,06.$$

б) Для визначення молярної концентрації знайдемо об'єм розчину масою 300 г:

$$V = \frac{m_{\text{розч}}}{d} = \frac{300 \text{ г}}{1031 \text{ г/л}} = 0,29 \text{ л}$$

Молярну концентрацію розчину визначимо, розділивши кількість кислоти на об'єм розчину:

$$c(\text{H}_3\text{PO}_4) = \frac{m(\text{H}_3\text{PO}_4)}{M(\text{H}_3\text{PO}_4)V_{\text{розч}}} = \frac{18 \text{ г}}{98 \text{ г/моль} \cdot 0,29 \text{ л}} = 0,633 \text{ моль/л.}$$

в) Оскільки

$$M\left(\frac{1}{3}\text{H}_3\text{PO}_4\right) = \frac{M(\text{H}_3\text{PO}_4)}{3} = \frac{98 \text{ г/моль}}{3} = 32,67 \text{ г/моль, то}$$

$$c\left(\frac{1}{3}\text{H}_3\text{PO}_4\right) = \frac{m(\text{H}_3\text{PO}_4)}{M\left(\frac{1}{3}\text{H}_3\text{PO}_4\right) \cdot V_{\text{розч}}} = \frac{18 \text{ г}}{32,67 \text{ г/моль} \cdot 0,29 \text{ л}} = 1,9 \text{ г/моль}.$$

г) У 300 г розчину маса води становить 282 г, а маса кислоти 18 г, звідси молярність розчину складає:

$$c_m = \frac{m(\text{H}_3\text{PO}_4)}{M(\text{H}_3\text{PO}_4) \cdot m(\text{H}_2\text{O})} = \frac{18 \text{ г}}{98 \text{ г/моль} \cdot 0,282 \text{ кг}} = 0,65 \text{ моль/кг}.$$

Приклад 2. До 1 л водного розчину калій гідроксиду (густина 1,902 г/мл) з масовою часткою лугу $\omega_1(\text{KOH}) = 0,1$ додали 0,5 л розчину KOH (густина 1,045 г/мл) з масовою часткою лугу $\omega_2(\text{KOH}) = 0,05$. Об'єм суміші довели до 2 л. Обчисліть молярну концентрацію одержаного розчину.

Розв'язок.

а) Маса 1л розчину KOH з масовою часткою 0,1 становить:

$$m = V \cdot d = 1 \text{ л} \cdot 1092 \text{ г/л} = 1092 \text{ г}.$$

Маса KOH у цьому розчині дорівнює:

$$m(\text{KOH}) = \omega_1(\text{KOH}) \cdot m_{\text{розч}} = 0,1 \cdot 1092 \text{ г} = 109,2 \text{ г KOH}.$$

б) Маса 0,5 л розчину з масовою часткою лугу $\omega_2(\text{KOH}) = 0,05$ становить:

$$m(\text{KOH}) = V \cdot d = 0,5 \text{ л} \cdot 1045 \text{ г/моль} = 522,5 \text{ г}.$$

У цьому розчині міститься маса лугу:

$$m(\text{KOH}) = \omega_2(\text{KOH}) \cdot m_{\text{розч}} = 0,05 \cdot 522,5 \text{ г} = 26,13 \text{ г KOH}.$$

в) У загальному об'ємі одержаного розчину (2л) маса KOH становить:

$$m(\text{KOH}) = \omega_1(\text{KOH}) \cdot m_{\text{розч}} + \omega_2(\text{KOH}) \cdot m_{\text{розч}} = 109,2 + 26,13 = 135,33 \text{ г}.$$

Звідси молярна концентрація цього розчину:

$$c(\text{KOH}) = \frac{m(\text{KOH})}{M(\text{KOH})V_{\text{розч}}} = \frac{135,33 \text{ г}}{56 \text{ г/моль} \cdot 2 \text{ л}} = 1,21 \text{ моль/л.}$$

Завдання до самоконтролю

1. Розрахуйте масову та молярну концентрації розчину алюміній сульфату з густиною 1230 г/л, в якому масова частка солі становить 20 %. Якою є молярність розчину?
2. Необхідно приготувати 100 мл розчину сульфатної кислоти з молярною концентрацією 7 моль/л. Який потрібно взяти для цього об'єм розчину з масовою часткою кислоти 96 % та густиною 1840 г/л ?
3. Скільки грамів H_2SO_4 необхідно взяти для приготування 10 л розчину з масовою часткою натрій сульфату 8 % та густиною 1075 г/л?
Якою буде молярна концентрація приготованого розчину?
4. До якого об'єму потрібно розвести 400 мл розчину, в якому масова частка хлоридної кислоти становила 30 % та густиною 1100 г/л для одержання розчину з масовою часткою кислоти 8 % та густиною 1050 г/л?
5. Розрахуйте масову та молярну концентрації розчину сульфатної кислоти з масовою часткою H_2SO_4 30 % та густиною 1220 г/л. Якою буде масова частка $\omega(\text{H}_2\text{SO}_4)$ в розчині, одержаному додаванням 1 л води до 300 мл розчину з $\omega(\text{H}_2\text{SO}_4) = 30 \%$?
6. Розрахуйте, якою є масова концентрація розчину, в якому масова частка сульфатної кислоти становить 30 % з густиною 1220 г/л. Якою буде масова частка $\omega(\text{H}_2\text{SO}_4)$ в розчині одержаному при змішуванні 200 мл розчину з масовою часткою кислоти 10 % та 300 мл розчину, в якому $\omega(\text{H}_2\text{SO}_4) = 30 \%$?
7. У 450 мл води розчинили 50 грамів KOH. Густина одержаного розчину 1050 г/л. Розрахуйте масову та молярну концентрації утвореного розчину.

Скільки мл зазначеного розчину та який об'єм води потрібно взяти для приготування 3 кг розчину з масовою часткою калій гідроксиду 4%.

8. Який об'єм розчину сульфатної кислоти з масовою часткою H_2SO_4 10% та густиною 1070 г/л необхідно взяти для приготування 1 літру розчину кислоти з масовою концентрацією 1 г/л? Який об'єм води потрібно використати для розведення вихідного розчину?

9. Для розчину сульфатної кислоти з молярністю 7,24 моль/кг та густиною 1320 г/л розрахуйте масову та молярну концентрації. Якою є масова частка кислоти в цьому розчині?

10. У якому об'ємі розчину нітратної кислоти з масовою часткою розчиненої речовини 20,5 % та густиною 1130 г/л міститься 2 моль HNO_3 ? Якими є масова та молярна концентрації розчину та його молярність?

11. Змішали 800 мл розчину калій гідроксиду з молярною концентрацією 3 моль/л та 1,2 л розчину, в якому масова частка КОН складає 12 % та густиною 1100 г/л. Розрахуйте, якою є молярна та масова концентрації одержаного розчину.

12. Скільки мл розчину хлоридної кислоти, в якому масова частка HCl 20% з густиною 1100 г/л потрібно додати до 4 л розчину цієї ж кислоти з молярною концентрацією 0,6 моль/л, щоб одержати розчин з концентрацією 1 моль/л?

13. Змішано 3 л розчину фосфатної кислоти з молярною концентрацією 0,1 моль/л з густиною 1000 г/л та 2 л розчину цієї ж кислоти з масовою часткою кислоти 9 % з густиною 1050 г/л. Визначте масову та молярну концентрації одержаного розчину.

14. До якого об'єму розчину аміаку з молярною концентрацією 0,2 моль/л потрібно додати 20 мл розчину аміаку з масовою часткою NH_3 5 % (густиною 880 г/л), щоб одержати розчин з молярною концентрацією 0,5 моль/л.

3.3. Фізичні властивості розчинів неелектролітів

З різних властивостей розчинів неелектролітів розглянемо в першу чергу тиск насиченої пари розчинника над розчином, оскільки з його величиною пов'язані й інші властивості розчинів, такі як: температура кипіння та температура замерзання.

На рисунку (рис.3.3) зображені дві посудини: одна з рідким чистим розчинником, а інша – з розведеним розчином нелеткого неелектроліту. Молекули розчинника позначимо «о», а молекули розчиненої речовини – «●». Оскільки розчинена речовина не випаровується, то пара над розчином складається тільки з молекул розчинника.

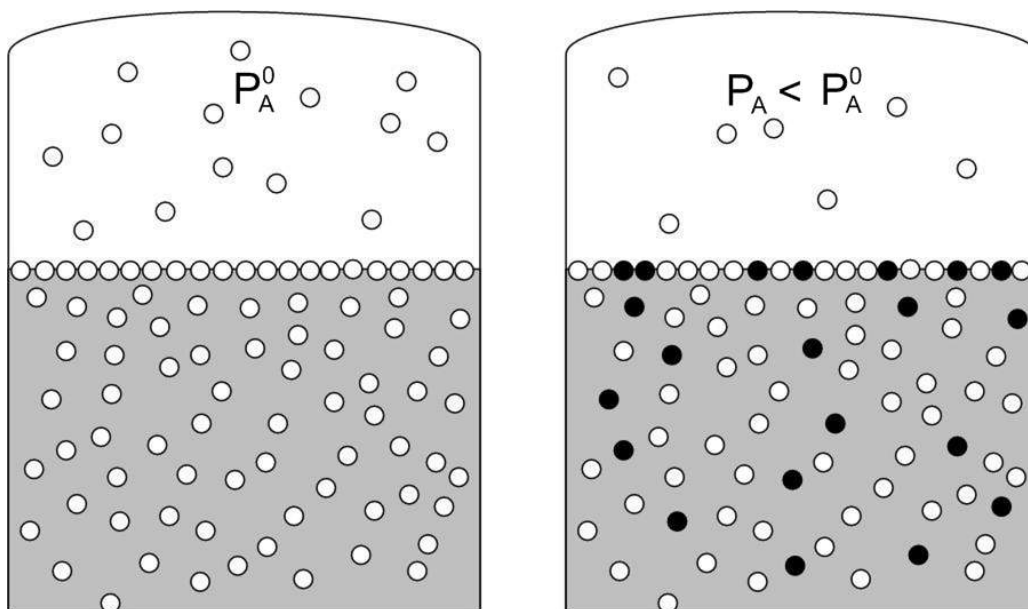


Рис.3.3. Встановлення тиску насиченої пари розчинника над розчинником та розчином

Між рідиною та парою встановлюється рівновага: швидкість випаровування дорівнює швидкості конденсації пари у рідину, тобто число молекул, що залишають поверхню рідини, дорівнює числу молекул, що повертаються. Пара, що знаходиться у рівновазі з рідиною, називається насиченою.

Ф.Рауль експериментально довів, що, якщо у рідкому розчиннику розчинено нелеткий неелектроліт, то за тієї ж самої температури тиск насиченої

пари над розчином p_A є нижчим за тиск насиченої пари над розчинником p_A^0 , тобто $p_A < p_A^0$. Зниження тиску пари спричинене тим, що з розчинів випаровування відбувається не з усієї поверхні рідини, а тільки з тієї її частини, яка зайнята молекулами розчинника. Окрім цього, основну роль у зниженні тиску пари розчинника відіграють сили сольватаційної взаємодії між молекулами розчинника та розчиненої речовини. Ці сили є значно міцнішими, ніж сили асоціації між молекулами розчинника [6].

Залежність рівноважного тиску насиченої пари розчинника від температури над чистим розчинником – крива ОА, та розчином – крива О'Е наведена на рис.3.4. Оскільки тиск насиченої пари розчинника над розчином менший, ніж над чистим розчинником, то крива О'Е розташована нижче, ніж ОА.

Різниця між тиском насиченої пари чистого розчинника та тиском насиченої пари розчинника над розчином одержує назву абсолютного зниження тиску пари розчинника над розчином: $\Delta p = p_A^0 - p_A$. Відношення абсолютної зміни тиску насиченої пари до тиску насиченої пари чистого розчинника $\frac{\Delta p}{p_A^0}$ визначається як відносне зниження тиску насиченої пари.

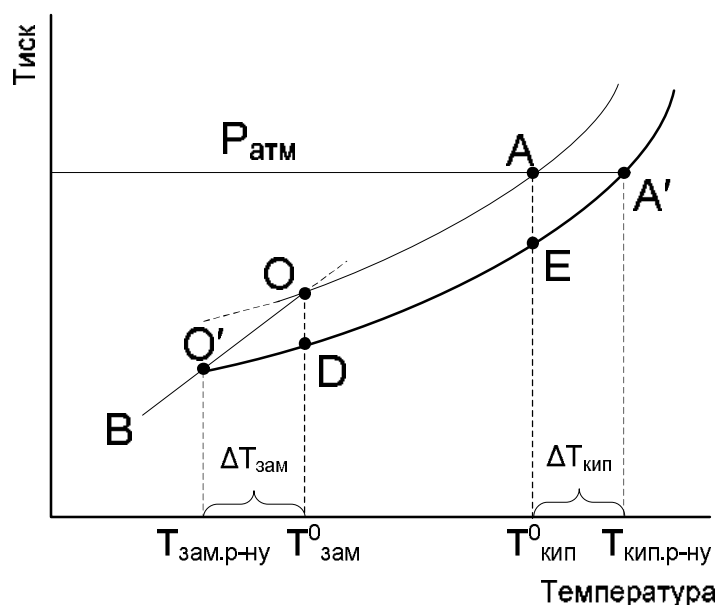


Рис.3.4. Тиск насиченої пари розчинника над розчинником та розчином за різних температур

Відповідно до **першого закону Рауля**, тиск насиченої пари розчинника над розчином нелеткого неелектроліта є прямо пропорційним молярній частці розчинника:

$$p_A = p_A^0 \cdot \chi(A) . \quad (3.1)$$

Чим більшою є кількість внесеного неелектроліта у розчинник, тим меншою ставатиме молярна частка розчинника $\chi(A)$, тим значніше буде відрізнятись тиск пари розчинника над розчином порівняно з розчинником.

Одночасно зі зниженням тиску пари розчинника над розчином спостерігається зміна їх температур кипіння та температур замерзання. Будь-яка рідина закипає тоді, коли тиск насиченої пари досягає величини зовнішнього тиску. Тому, температуру кипіння розчинника та розчину (рис.3.4) знаходять, опускаючи вертикальну лінію з точки перетину кривих ОА та О'Е з прямою, яка відтинає на осі ординат зовнішній тиск. Як видно з рис. 3.4, температура кипіння розчину $T_{\text{кип}}$ вища за температуру кипіння чистого розчинника T^0 , оскільки за температури T^0 , тиск насиченої пари розчинника над розчином є нижчим за зовнішній тиск. Підвищення температури кипіння розчину – це різниця між температурою кипіння розчину та температурою кипіння розчинника:

$$\Delta T_{\text{кип}} = T_{\text{кип}} - T^0.$$

За зниження температури починається кристалізація розведених розчинів. При цьому утворюються тільки кристали розчинника. Між рідиною та кристалами встановлюється рівновага. У стані рівноваги тиск насиченої пари розчинника над рідиною, внаслідок випаровування, дорівнює тиску насиченої пари розчинника над кристалами за рахунок сублімації. Тому, температури замерзання (кристалізації) розчинника та розчину відповідають точкам перетину кривої ОВ з кривими ОА та О'Е, тобто точкам О та О'. Як видно з рис.3.4, температура замерзання розчину $T_{\text{зам}}$ нижча за температуру замерзання чистого розчинника $T^0_{\text{зам}}$, оскільки за температури $T^0_{\text{зам}}$ тиск насиченої пари розчинника над розчином є меншим за тиск насиченої

пари над розчинником. Зниження температури замерзання розчину – це різниця між температурою замерзання розчинника та температурою замерзання розчину:

$$\Delta T_{\text{зам}} = T_{\text{зам}}^0 - T_{\text{зам}}.$$

Оскільки з розчинів нелетких неелектролітів під час кипіння випаровується та під час замерзання кристалізується лише розчинник, то концентрація розчиненої речовини з часом збільшується. Це призводить до ще більшого підвищення температури кипіння та ще значнішого зниження температури замерзання розчинів. Отже, розчин, на відміну від чистого розчинника, кипить та замерзає не за сталої температури, а у деякому температурному інтервалі.

Початок температурного інтервалу, коли в розчині певної концентрації утворюється перша бульбашка пари розчинника чи перший його кристалик, називають, відповідно **температурою кипіння** або **температурою замерзання (кристалізації)**. Чим більша кількість внесеної розчиненої речовини у розчині, незалежно від її природи, тим більшими є підвищення температури кипіння та зниження температури замерзання розчину.

Підвищення температури кипіння розчинів і зниження температури їх замерзання пропорційні молярності розчинів (другий закон Ф. Рауля):

$$\Delta T_{\text{кип.}} = k_{\text{еб}} \cdot c_m, \quad (3.2)$$

$$\Delta T_{\text{зам.}} = k_{\text{кр}} \cdot c_m, \quad (3.3)$$

де c_m – молярність розчину, яка визначається співвідношенням кількості розчиненої речовини $n(B)$ до маси розчинника $G(A)$, кг:

$$c_m = \frac{n(B)}{G(A)} = \frac{m(B)}{M(B) \cdot G(A)}.$$

Коефіцієнти пропорційності мають назву, відповідно, **ебуліоскопічної $k_{\text{еб}}$** (лат. «ebulio» – википаю) та **кріоскопічної $k_{\text{кр}}$** (грецьке «кріос» – холод) сталих. Ці сталі характеризують властивості певного розчинника та не залежать від природи розчиненої речовини.

$k_{\text{еб}}$ чисельно дорівнює підвищенню температури кипіння одномоляльного розчину неелектроліта порівняно з температурою кипіння чистого розчинника, а кріоскопічна константа $k_{\text{кр}}$ – зниженню температури замерзання одномоляльного розчину неелектроліта порівняно з температурою замерзання чистого розчинника.

Так, ебуліоскопічна константа води $k_{\text{еб}}(\text{H}_2\text{O}) = 0,52 \frac{\text{кг}\cdot\text{K}}{\text{моль}}$, а кріоскопічна – $k_{\text{кр}}(\text{H}_2\text{O}) = 1,86 \frac{\text{кг}\cdot\text{K}}{\text{моль}}$.

Вимірявши $\Delta T_{\text{кип}}$ або $\Delta T_{\text{зам}}$ можна обчислити **молярну** масу розчиненої речовини. Практичне визначення **молекулярних** мас розчинених речовин за зниженням температури замерзання розчинів називають кріоскопією, а за підвищенням температури кипіння розчинів – ебуліоскопією. Як кріоскопія, так і ебуліоскопія використовуються для дослідження складу та будови розчиненої речовини. Оскільки підвищення температури кипіння та зниження температури замерзання розчинів залежать лише від природи розчинника та молярності розчинів, але не залежать від маси, розміру та форми частинок розчиненої речовини, то відповідно до **третього закону Рауля**: *розчини різних неелектролітів з однаковою молярністю у тому самому розчиннику киплять за однакових температур та мають однакові температури замерзання.*

Розглянуті закони Рауля доводять, що властивості розчинів залежать тільки від числа частинок розчиненої речовини, але не від їх розміру та природи, а тому звуться **колігативними**. При цьому слід мати на увазі, що ці закони чинні лише для розведених розчинів неелектролітів, для яких частка молекул розчинника, зв'язаних у сольвати, незначна. У випадку опису властивостей розчинів електролітів потрібно брати до уваги число йонів, які значно ефективніше сольватуються в розчинах порівняно з молекулами, а отже, властивості таких розчинів більшою мірою залежать від індивідуальних властивостей розчиненої речовини [7].

3.3.1. Приклади розв'язання типових задач

Приклад 1. За температури 25 °С тиск насиченої водяної пари p^0 становить 3,166 кПа. Розрахуйте за тієї самої температури тиск насиченої водяної пари над розчином, який містить у 720 г води глюкозу $C_6H_{12}O_6$ масою 45 г.

Розв'язок. Використаємо математичний вираз першого закону Рауля:

$$p_A = p_A^0 \cdot \chi(A).$$

Для розрахунку молярної частки води обчислимо кількість глюкози та кількість води:

$$n(C_6H_{12}O_6) = \frac{m(C_6H_{12}O_6)}{M(C_6H_{12}O_6)} = \frac{45 \text{ г}}{180 \text{ г/моль}} = 0,25 \text{ моль},$$

$$n(H_2O) = \frac{m(H_2O)}{M(H_2O)} = \frac{720 \text{ г}}{18 \text{ г/моль}} = 40 \text{ моль}.$$

Розрахуємо:

а) молярну частку води: $\chi(H_2O) = \frac{n(H_2O)}{n(H_2O) + n(C_6H_{12}O_6)} = \frac{720}{720 + 45} = 0,994,$

б) значення тиску насиченої водяної пари над розчином:

$$p_A = p_A^0 \cdot \chi(A) = 3,166 \text{ кПа} \cdot 0,996 = 3,147 \text{ кПа}.$$

Приклад 2. Розрахуйте температуру замерзання водного розчину з молярною часткою гліцерину $C_3H_8O_3$ 4,6 %.

Розв'язок. Згідно з другим законом Рауля для визначення зміни температури замерзання розчину необхідно визначити моляльність розчину:

$$\Delta T_{\text{зам}} = k_{\text{кр}} \cdot c_{\text{м}}.$$

Визначимо:

а) масу гліцерину, враховуючи, відому масову частку гліцерину в розчині:

$$m(C_3H_8O_3) = \omega(C_3H_8O_3) \cdot m_{\text{роз}}.$$

Тоді, маса гліцерину в грамах у розчині масою $m_{\text{роз}}$ становитиме:

$$m(\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3) = 0,046 \cdot m_{\text{роз}},$$

а кількість гліцерину визначатиметься за співвідношенням:

$$n(\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3) = \frac{m(\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3)}{M(\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3)} = \frac{0,046 \cdot m_{\text{роз}}}{M(\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3)}.$$

Оскільки масова частка води визначатиметься за допомогою масової частки гліцерину:

$$\omega(\text{H}_2\text{O}) = 1 - \omega(\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3) = 1 - 0,046 = 0,954,$$

то маса води в кілограмах, яка знаходиться в розчині масою $m_{\text{роз}}$ становитиме:

$$G(\text{H}_2\text{O}) = \omega(\text{H}_2\text{O}) \cdot m_{\text{роз}} = 0,954 \cdot m_{\text{роз}} \cdot 10^{-3}.$$

Моляльність розчину складає:

$$c_m = \frac{n(\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3)}{G(\text{H}_2\text{O})} = \frac{0,046 \cdot m_{\text{роз}}}{M(\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3) \cdot 0,954 \cdot m_{\text{роз}} \cdot 10^{-3}} = \frac{0,046(\text{г})}{92 \text{ г/моль} \cdot 0,954 \cdot 10^{-3}(\text{кг})} = 0,542 \text{ моль/кг},$$

б) зниження температури замерзання розчину відповідно дорівнює:

$$\Delta T_{\text{зам.}} = k_{\text{кр}}(\text{H}_2\text{O}) \cdot c_m = 1,86 \left(\frac{\text{кг} \cdot \text{К}}{\text{моль}} \right) \cdot 0,542 \text{ моль/кг} = 0,974 \text{ К}.$$

Враховуючи, що зниження температури замерзання та підвищення температури кипіння розчину не залежить від того, за якою шкалою її розглядають – Кельвіна чи Цельсія, то якщо у цьому прикладі $\Delta T_{\text{зам.}} = 0,974 \text{ К}$, тоді температури замерзання розчину дорівнюють:

$$T_{\text{зам.}} = 273 - 0,974 = -273,974 \text{ К. (за шкалою Кельвіна);}$$

$$t_{\text{зам.}} = 0 - 0,974 = -0,974 \text{ }^\circ\text{С (за шкалою Цельсія).}$$

Приклад 3. Розчин, що містить ефір (розчинник) масою 100 г та розчинену речовину масою 8 г, кипить за температури 36,86 °С. Температура кипіння чистого ефіру 35,6 °С. Знайдіть молярну масу розчиненої речовини неелектроліта.

Розв'язок. За умовою прикладу знаходимо підвищення температури кипіння розчину порівняно з температурою кипіння чистого розчинника:

$$\Delta T = T_{\text{кип.роз}}^o - T_{\text{кип.роз}} = 36,86 - 35,60 = 1,26 \text{ } ^\circ\text{C}.$$

Обчислимо молярну масу розчиненої речовини, користуючись математичним виразом другого закону Рауля (5.2) і враховуючи, що ебуліоскопічна константа ефіру становить $2,02(\text{K}\cdot\text{кг}/\text{моль})$:

$$\Delta T_{\text{кип}} = k_{\text{еб}}(\text{ефір}) \cdot c_m = \frac{n(\text{B})}{G(\text{ефір})} = \frac{m(\text{B})}{M(\text{B}) \cdot G(\text{ефір})}.$$

Звідси:

$$M(\text{B}) = \frac{k_{\text{еб}} \cdot m(\text{B})}{G(\text{ефір}) \cdot T} = \frac{2,02 (\text{кг}\cdot\text{K}/\text{моль}) \cdot 8 \text{ г}}{1,26(\text{K}) \cdot 0,1 \text{ кг}} = 128,25 \text{ г/моль}.$$

Завдання до самоконтролю

1. Тиск насиченої пари над водою за температури $20 \text{ } ^\circ\text{C}$ становить 2338 Па . Розрахуйте кількість та масу води, в якій необхідно розчинити $0,2 \text{ моль } n(\text{B})$ для утворення розчину, над яким тиск насиченої водяної пари за тієї ж самої температури складав би 2323 Па .

2. Тиск насиченої пари над водою за температури $30 \text{ } ^\circ\text{C}$ становить 4242 Па . Розрахуйте кількість неелектроліту $n(\text{B})$, що необхідно розчинити у 1350 г води для одержання розчину, над яким тиск насиченої водяної пари зменшується на величину $\Delta p = 22,5 \text{ Па}$.

3. Тиск насиченої пари над водою за температури $25 \text{ } ^\circ\text{C}$ становить 3167 Па . Яким буде за тієї ж температури тиск насиченої водяної пари над розчином з вказаним вмістом розчинника та розчиненої речовини:

$$m(\text{H}_2\text{O}) = 495 \text{ г}; m(\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}) = 68,4 \text{ г}.$$

4. Обчисліть, яким буде тиск насиченої пари води за температури $100 \text{ } ^\circ\text{C}$ над розчином, що містить $1,204 \cdot 10^{23}$ молекул неелектроліта у 90 грамах води. Тиск насиченої пари над водою за температури $100 \text{ } ^\circ\text{C}$ становить $101,3 \text{ кПа}$.

5. Тиск насиченої пари ацетону $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ над розчином, який містить 10 г неелектроліта у 232 грамах ацетону, становить 22 кПа . За цієї ж температури тиск насиченої пари ацетону становить 24 кПа . Розрахуйте:

а) яка молярна частка розчинника у цьому розчині;

- б) яка кількість неелектроліта була розчинена;
- в) яка молярна маса неелектроліта.

6. За температури 300 К тиск насиченої пари CCl_4 становить $1,68 \cdot 10^4$ Па. За цих же умов тиск насиченої пари над розчином, одержаним при розчиненні 4 г нелеткої речовини-неелектроліта у 100 г CCl_4 , становить $1,57 \cdot 10^4$ Па. Розрахуйте молярну масу розчиненої речовини.

7. Тиск насиченої пари над розчином, що містить 9 г карбаміду $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ у 162 г води за температури 301 К складає 3680 Па. Розрахуйте тиск насиченої пари над чистою водою за цієї ж температури.

8. Тиск насиченої пари розчину, що містить 13 г нелеткої розчиненої речовини-неелектроліта у 100 г води, за температури 28 °С становить 3648,1 Па. Розрахуйте:

- а) яка молярна частка розчинника у цьому розчині;
- б) яка кількість неелектроліта була розчинена.

Тиск насиченої пари води за температури 28 °С становить 3741,6 Па.

9. Обчисліть, яким буде тиск насиченої пари ефіру $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ за температури 0 °С над розчином, що містить $6,02 \cdot 10^{22}$ молекул нафталіну у 200 грамах ефіру. Тиск насиченої пари над ефіром за цієї ж температури становить 2465 Па.

10. Тиск насиченої пари над водою за температури 25 °С становить 3167 Па. Тиск водяної пари, що містить розчинену речовину рибозу $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_5$ за цієї ж температури, на 2 % нижчий за тиск пари чистої води. Визначте: а) яка молярна частка розчинника у цьому розчині; б) яка кількість неелектроліта була розчинена; в) моляльність розчину.

11. Тиск насиченої пари над водою за температури 30 °С становить 4242 Па. Розрахуйте кількість неелектроліта $n(\text{В})$, що необхідно розчинити у 450 г води для одержання розчину, над яким тиск насиченої водяної пари зменшується на величину $\Delta p = 14,1$ Па.

12. Відомо, що значення тиску насиченої пари ефіру $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ над

розчином, в якому розчинювана речовина анілін $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$, складає 75 % порівняно з тиском пари чистого розчинника p_A^0 . Знайдіть, скільки моль розчинника припадає у цьому розчині на 1 моль розчиненої речовини. Розрахуйте масову частку аніліну в розчині.

13. Розрахуйте температуру кипіння та температуру замерзання розчину, що містить 30 г карбаміду $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ у 250 г води.

14. У якого з розчинів температура замерзання нижча:

а) якщо у 100 г води міститься 9 г карбаміду $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$;

б) якщо у 100 г води міститься 9 г глюкози $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$.

15. Поясніть, чи однакові температури замерзання мають наведені розчини:

– розчин, що містить 0,01 моль I_2 у 500 г CCl_4 ;

– розчин, що містить 0,01 моль I_2 у 500 г нітробензолу $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$;

– розчин, що містить $3,01 \cdot 10^{21}$ молекул I_2 у 500 г CCl_4 .

Значення кріоскопічних констант для використаних розчинників наведено у додатку табл. Д.10.

16. Розрахуйте температуру кристалізації водного розчину, в якому на 100 моль води припадає 1 моль карбаміду $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$.

17. Розрахуйте, яка кількість неелектроліта була розчинена у 100 моль ацетону $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$, якщо температура кипіння такого розчину $57,1^\circ\text{C}$.

Ебуліоскопічна константа ацетону $1,73 \frac{\text{кг}\cdot\text{K}}{\text{моль}}$, температура кипіння ацетону 56°C .

18. Обчисліть молярну масу неелектроліта, якщо внаслідок розчинення 6,15 г неелектроліта у 400 г бензолу температура замерзання розчину дорівнює $4,86^\circ\text{C}$, а температура замерзання чистого бензолу $5,5^\circ\text{C}$. Кріоскопічна стала бензолу 5,12.

19. Розрахуйте ебуліоскопічну сталу розчинника, якщо під час розчинення 4,7 г фенолу $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ у 100 г тетрахлорметану температура кипіння

розчину підвищилась на 2,65 градуси.

20. Розрахуйте, яку кількість гліцерину $C_3H_8O_3$ необхідно розчинити у 100 моль води, для того, щоб:

а) знизити температуру замерзання розчину на $1\text{ }^\circ\text{C}$;

б) підвищити температуру кипіння розчину на $1\text{ }^\circ\text{C}$.

$$k_{\text{кр}}(H_2O) = 1,86 \frac{\text{кг}\cdot\text{K}}{\text{моль}}; k_{\text{еб}}(H_2O) = 0,52 \frac{\text{кг}\cdot\text{K}}{\text{моль}}.$$

21. Розчин, що складається з 4,6 г гліцерину $C_3H_8O_3$ та 200 г ацетону закипає за температури $56,73\text{ }^\circ\text{C}$. Температура кипіння чистого ацетону становить $56,3\text{ }^\circ\text{C}$. Обчисліть значення ебуліоскопічної константи ацетону.

22. Розрахуйте, яку масу етиленгліколю $C_2H_4(OH)_2$ необхідно додати на кожний кілограм води для приготування антифризу з температурою замерзання $-15\text{ }^\circ\text{C}$. $k_{\text{кр}}(H_2O) = 1,86 \frac{\text{кг}\cdot\text{K}}{\text{моль}}$.

23. Який з водних розчинів буде замерзати за нижчої температури: розчин з масовою часткою етиленгліколю $C_2H_4(OH)_2$ 5 % чи розчин з масовою часткою глюкози $C_6H_{12}O_6$ 5 %. $k_{\text{кр}}(H_2O) = 1,86 \frac{\text{кг}\cdot\text{K}}{\text{моль}}$.

24. Водний розчин, який містить нелетку розчинену речовину-неелектроліт, замерзає за температури $271,5\text{ K}$. Визначте: а) температуру кипіння розчину; б) тиск насиченої пари розчину за температури 298 K , якщо тиск пари води за температури 298 K становить $3167,2\text{ Па}$.

4. РОЗЧИНИ ЕЛЕКТРОЛІТІВ

4.1. Основні положення теорії електролітичної дисоціації

Електролітами називають речовини, розплави та розчини яких проводять електричний струм, де носіями заряду є йони. До електролітів належать речовини з йонним типом зв'язку (солі, луги) та речовини, які містять фрагменти з ковалентним полярним типом зв'язку (кислоти, основи, амфотерні гідроксиди). Розчинення електролітів супроводжується **дисоціацією** – у розчині утворюються катіони (позитивно заряджені йони, X^+) та аніони (негативно заряджені йони, Y^-). Загалом розчин електроліта електронейтральний – сумарний заряд катіонів компенсується сумарним зарядом аніонів. В розчинах електролітів йони присутні незалежно від наявності електричного струму. Підведення струму впорядковує рух йонів – проявляється йонна провідність – провідність другого роду (на відміну від провідності першого роду, зумовленої рухом електронів в металах).

Вперше гіпотезу дисоціації запропонував у 1887 році шведський фізико-хімік Сванте Арреніус. Сучасні уявлення про причини та механізм дисоціації, поведінку йонів в розчині надає фізико-хімічна теорія розчинів, яка була розвинена в роботах вчених Д.І.Менделєєва, І.А.Каблукова, В.О.Кістяківського. Відповідно до цієї теорії причиною дисоціації під час розчинення є процес сольватації, тобто взаємодії розчиненої речовини з розчинником.

Під час розчинення йонних структур (йонифори) між йонами в кристалічній ґратці та дипольними молекулами розчинника встановлюється **йон-дипольна взаємодія**. Така взаємодія та вплив теплового руху молекул рідини є достатніми для відриву йону та виходу його в розчин. Після виходу йону з кристалу навколо нього групуються полярні молекули розчинника – відбувається процес сольватації, якщо розчинником є вода, то – процес гідратації. У розчині йон рухається разом з сольватною оболонкою.

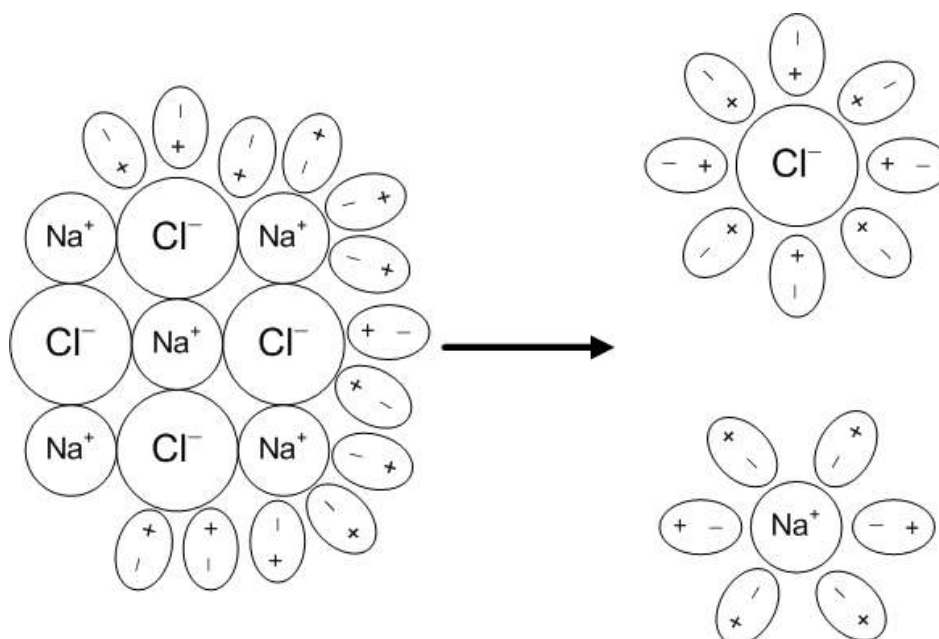


Рис. 4.1. Схема розчинення йонного кристалу і утворення сольватованих йонів

Механізм дисоціації сполук з ковалентним полярним зв'язком (йоногени) є дещо відмінний.

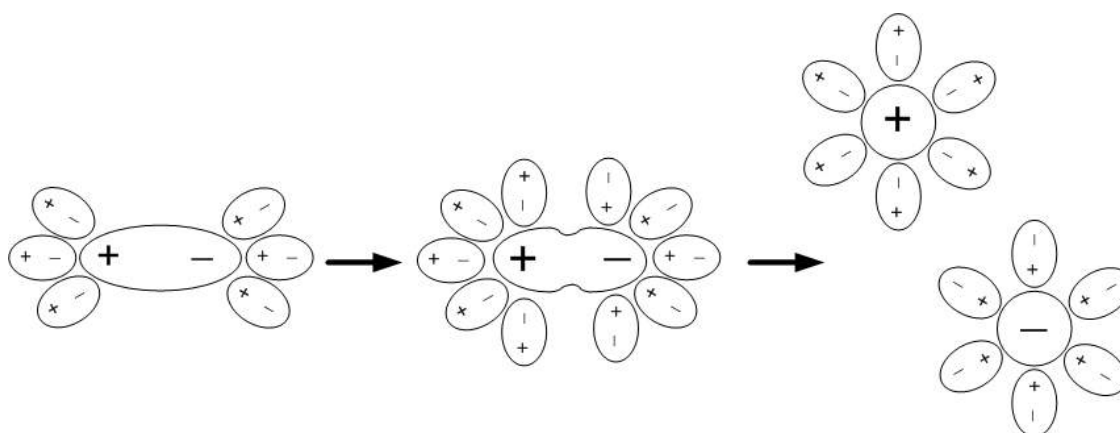


Рис. 4.2. Схема дисоціації полярної молекули HCl на йони

У цьому випадку утворення йонів можна пояснити так: під час оточення молекули електроліта полярними молекулами розчинника здійснюється поляризація полярного зв'язку та посилюється **міжмолекулярна взаємодія** електроліт – розчинник. Коли енергія послабленого зв'язку досягає рівня енергії теплового руху, здійснюється дисоціація.

Отже, здатність електроліта до дисоціації значною мірою залежить від **йонізуючої здатності розчинника**. Йонізуюча здатність враховує спроможність молекул розчинника вступати у йон-молекулярні, диполь-дипольні взаємодії та вплив наявних сольватних оболонок екранувати заряди йонів (дивись табл. 4.1). Йонізуючу здатність розчинника оцінюють за величиною його **діелектричної проникності ϵ** . Так називають число, яке показує, у скільки разів сила взаємодії двох зарядів у даному середовищі менша, ніж у вакуумі. Різні розчинники характеризуються різними величинами діелектричної проникності. За правилом Томсона-Нернста, чим вища її величина, тим більша йонізуюча здатність розчинника (табл.4.1).

Таблиця 4.1. Дипольний момент μ , діелектрична проникність ϵ та йонізуюча здатність деяких розчинників

Розчинник	μ , Д	ϵ	Йонізуюча здатність
Вода	1,84	81	Дуже велика
Мурашина кислота	1,41	62	Велика
Етанол	1,67	25,2	Середня
Ацетон	2,71	20,7	Середня
Аміак (рідкий)	1,48	22,4	Середня
Хлороформ	1,18	0,42	Дуже мала
Чотирьоххлористий вуглець	0	2,23	Мізерна
Бензол	0	2,28	Мізерна
Диметиловий ефір	1,28	5,02	Дуже мала
Диетиловий ефір	1,22	4,1	Дуже мала

4.1.1. Кількісні характеристики процесу дисоціації

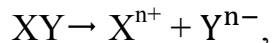
За характерними ознаками під час дисоціації електроліти поділяють на сильні та слабкі.

Сильні електроліти:

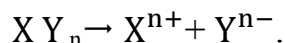
- дисоціює кожна формульна одиниця;
- у розчині присутні тільки йони;

- здійснення розпаду за типом необоротного;
- одностадійний процес дисоціації як бінарних електролітів, так і складних формульних одиниць.

Наприклад, дисоціація бінарного електроліту проходить наступним чином



тоді, як дисоціація складного електроліту –



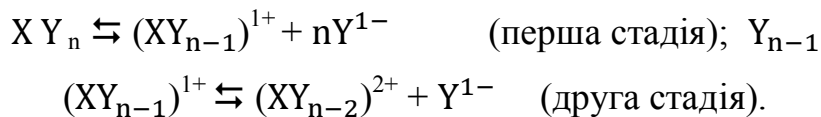
Слабкі електроліти:

- дисоціює незначна частка формульних одиниць;
- здійснення розпаду за типом оборотного процесу: одночасно з дисоціацією формульних одиниць електроліта можливим є зворотний процес асоціації йонів (моляризація), при цьому досягається рівновага:

недисоційовані формульні одиниці \rightleftharpoons йони-продукти розпаду

- постадійна дисоціація складних за будовою формульних одиниць.

Наприклад:



Для кількісної характеристики процесу дисоціації використовують поняття **ступеня дисоціації α** . Ступенем дисоціації називають число, що вказує частку розчинених молекул, які розпались на йони.

Нехай із загального числа розчинених молекул N_0 на йони розпалось $N_{\text{дис}}^*$ молекул.

Тоді ступінь дисоціації дорівнює:

$$\alpha = \frac{N_{\text{дис}}^*}{N_0}.$$

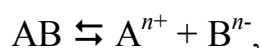
Аналогічно, значення ступеня дисоціації можна розрахувати за відношенням концентрації продисоційованих формульних одиниць $C_{\text{дис}}^*$ до концентрації розчинених формульних одиниць C_0 :

$$\alpha = \frac{C_{\text{дис}}^*}{C_0}.$$

З наведених виразів видно, що ступінь дисоціації сильного електроліта дорівнює одиниці, $\alpha_{\text{сильн}} = 1$. Для слабких електролітів ступінь дисоціації значно менший одиниці, $\alpha_{\text{слабк}} \ll 1$.

Ступінь дисоціації слабого електроліта залежить від природи електроліта та розчинника, температури, концентрації електроліта та наявності однойменних йонів у розчині.

Процес дисоціації слабких електролітів, як будь-який рівноважний процес, зручно характеризувати константою хімічної рівноваги, яку у випадку електролітичної дисоціації називають **константою дисоціації** $K_{\text{дис}}$. При розпаді слабого бінарного електроліта АВ відповідно до схеми:



константа дисоціації записується, як відношення добутку рівноважних молярних концентрацій йонів, що утворилися, до значення рівноважної молярної концентрації недисоційованих молекул електроліта:

$$K_{\text{дис}} = \frac{[A^{n+}][B^{n-}]}{[AB]}.$$

Константа дисоціації залежить від природи електроліта та розчинника, також змінюється при зміні температури, але, на відміну від ступеня дисоціації, не залежить від концентрації електроліта. Чим меншим є значення константи дисоціації, тим слабшим є електроліт, тим менша частина його молекул розпалась на йони.

Приклад. В 1 л розчину під час досягнення рівноваги дисоціації слабого бінарного електроліта АВ міститься разом катіонів та аніонів $\sum N_{\text{йонів}} = 2,408 \cdot 10^{21}$. Початкова молярна концентрація електроліта $C_0(AB) = 0,05$ моль/л. Розрахуйте: ступінь дисоціації, константу дисоціації та концентрацію недисоційованих молекул слабого електроліту.

Розв'язок. Якщо врахувати, що кожна молекула електроліта під час дисоціації утворює однакове число як катіонів, так і аніонів, то можна розрахувати число молекул електроліта, які розпалися на йони. Отже, якщо загальне число йонів у розчині поділити навпіл, то можна визначити число молекул електроліта, що продисоціювали:

$$N_{\text{дис}}^* = \frac{\sum N_{\text{йонів}}}{2} = \frac{2,408 \cdot 10^{21}}{2} = 1,204 \cdot 10^{21} \text{ молекул.}$$

Визначимо концентрацію продисоційованих молекул електроліта АВ, перерахувавши число молекул у відповідну кількість молекул АВ:

$$C_{\text{дис}}^* = \frac{N_{\text{дис}}^*}{N_A \cdot V} = \frac{n^*(\text{AB})}{V} = \frac{1,204 \cdot 10^{21}}{6,02 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1} \cdot 1 \text{ л}} = 2 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л.}$$

Значення ступеня дисоціації знаходимо з відношення концентрації продисоційованих молекул до початкової концентрації електроліта:

$$\alpha = \frac{C_{\text{дис}}^*}{C_0} = \frac{2 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}}{5 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л}} = 4 \cdot 10^{-4}.$$

Для розрахунку константи дисоціації, крім значень концентрацій йонів, які співпадають з концентрацією продисоційованих молекул електроліта $C_{\text{дис}}^* = [A^{n+}] = [B^{n-}]$, необхідно визначити значення залишкової концентрації непродисоційованих молекул [AB]:

$$[AB] = C_0 - C_{\text{дис}}^* = 5 \cdot 10^{-2} - 2 \cdot 10^{-3} = 4,8 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л.}$$

У вираз константи рівноваги підставимо знайдені значення рівноважних концентрацій:

$$K_{\text{дис}} = \frac{[A^{n+}][B^{n-}]}{[AB]} = \frac{2 \cdot 10^{-3} \cdot 2 \cdot 10^{-3}}{4,8 \cdot 10^{-2}} = 8,33 \cdot 10^{-5}.$$

Між значеннями $K_{\text{дис}}$ та α існує кількісна залежність, яку можна встановити наступним чином. Визначимо концентрацію йонів у розчині в момент досягнення рівноваги, використовуючи значення початкової концентрації слабого електроліта та величину ступеня дисоціації:

$$\alpha = \frac{C_{\text{дис}}^*}{C_0} = \frac{[A^{n+}]}{C_0} = \frac{[B^{n-}]}{C_0},$$

тоді $[A^{n+}] = [B^{n-}] = \alpha \cdot C_0$.

Виходячи з цього, концентрація непродисоційованих молекул електроліта в момент рівноваги становить:

$$[AB] = C_0 - C_{\text{дис}}^* = C_0 - \alpha C_0 = (1 - \alpha) \cdot C_0.$$

Якщо добути значення концентрацій підставити у вираз константи дисоціації, то одержуємо аналітичний вираз **закону розведення Оствальда**:

$$K_{\text{дис}} = \frac{[A^{n+}][B^{n-}]}{[AB]} = \frac{\alpha C_0 \cdot \alpha C_0}{(1 - \alpha) \cdot C_0} = \frac{\alpha^2 C_0}{1 - \alpha}. \quad (4.1)$$

Для слабких електролітів, якщо $\alpha \ll 1$, закон набуває вигляду:

$$K_{\text{дис}} = \alpha^2 C_0.$$

Звідси можна визначити залежність значення ступеня дисоціації від концентрації електроліта в розчині, а саме ступінь дисоціації слабого електроліта збільшується при розведенні розчину обернено пропорційно до кореня квадратного від концентрації електроліта.

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_{\text{дис}}}{C_0}}. \quad (4.2)$$

Отже, відповідно до закону Оствальда (вираз (4.1)), під час зменшення концентрації електроліта (розведенні) ступінь дисоціації зростає, а величина константи дисоціації залишається незмінною.

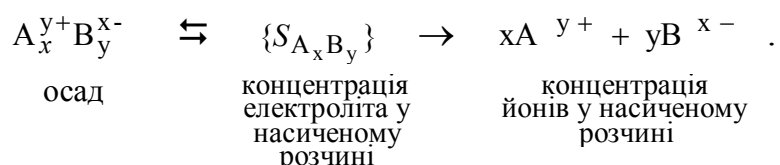
4.1.2 Гетерогенні рівноваги. Добуток розчинності

У розчинах над осадом малорозчинних електролітів (солей, основ) завжди знаходиться деяка незначна їх кількість, що відповідає концентрації насичених розчинів. Концентрацію насиченого розчину електроліта, тобто розчинність (S), можна виразити:

– масовою концентрацією – масою розчиненої речовини в 1 л розчину;

– молярною концентрацією c (моль/л) – числом молів розчиненої речовини у 1 л розчину.

Вся кількість розчиненого електроліта зазнає повної дисоціації, а тому встановлюється гетерогенна рівновага між йонами A^{y+} та B^{x-} електроліта та його осадом:



Константа гетерогенної рівноваги (осад \rightleftharpoons йони) у насиченому розчині одержує назву **добуток розчинності ДР**.

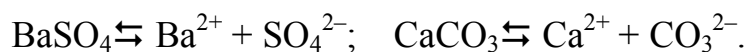
Добуток розчинності малорозчинного сильного електроліта являє собою добуток рівноважних молярних концентрацій катіонів та аніонів, зведених у степені, що відповідають стехіометрії формульної одиниці. Так, для наведеної рівноваги вираз ДР набуває вигляду:

$$ДР_{A_xB_y} = [A^{y+}]^x \cdot [B^{x-}]^y, \quad (4.3)$$

де $[A^{y+}]$, $[B^{x-}]$ – молярні концентрації йонів у насиченому розчині.

За значенням ДР для однотипних за складом електролітів можна порівняти їх розчинність. Чим менше значення ДР, тим менш розчинним є електроліт (дивись вираз (4.3)).

Так, для бінарних електролітів, що містять по одному катіону і аніону (наприклад, $CaCO_3$ або $BaSO_4$), порівнюючи відповідні значення добутків розчинності ($ДР_{BaSO_4} = 1,1 \cdot 10^{-10} < ДР_{CaCO_3} = 4,8 \cdot 10^{-9}$) визначаємо, що розчинність барій сульфату є меншою порівняно з розчинністю кальцій карбонату. Чисельне значення розчинності для цих електролітів знаходимо, враховуючи, що її значення співпадає з концентраціями катіонів та аніонів у насичених розчинах:



Оскільки $S_{\text{BaSO}_4} = [\text{Ba}^{2+}] = [\text{SO}_4^{2-}]$, а $S_{\text{CaCO}_3} = [\text{Ca}^{2+}] = [\text{CO}_3^{2-}]$, то вирази добутків розчинності можуть бути визначені за допомогою розчинності:

$$\text{ДР}_{\text{BaSO}_4} = [\text{Ba}^{2+}] \cdot [\text{SO}_4^{2-}] = S \cdot S = S^2 = 1,1 \cdot 10^{-10},$$

$$\text{ДР}_{\text{CaCO}_3} = [\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{CO}_3^{2-}] = S \cdot S = S^2 = 4,8 \cdot 10^{-9}.$$

Відповідні значення розчинності кожної солі становлять:

$$S_{\text{BaSO}_4} = \sqrt{\text{ДР}_{\text{BaSO}_4}} = 1,05 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л},$$

$$S_{\text{CaCO}_3} = \sqrt{\text{ДР}_{\text{CaCO}_3}} = 6,93 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л}.$$

Розглянемо взаємозв'язок між ДР та розчинністю S (моль/л) для тринарних електролітів A_2B або AB_2 .

Наприклад, для манган (II) гідроксиду відповідно до схеми дисоціації в розчині концентрація катіона співпадає з розчинністю гідроксиду, а концентрація гідроксид йона є вдвічі більшою порівняно з розчинністю:



$$S_{\text{Mn}(\text{OH})_2} = [\text{Mn}^{2+}]; [\text{OH}^-] = 2[\text{Mn}^{2+}] = 2S_{\text{Mn}(\text{OH})_2}.$$

Тоді вираз добутку розчинності має вигляд:

$$\text{ДР}_{\text{Mn}(\text{OH})_2} = [\text{Mn}^{2+}][\text{OH}^-]^2 = S(2S)^2 = 4S^3.$$

Так як $\text{ДР}_{\text{Mn}(\text{OH})_2} = 2,3 \cdot 10^{-13}$ (25°C), то значення розчинності манган (II) гідроксиду знайдемо з виразу:

$$S_{\text{Mn}(\text{OH})_2} = \sqrt[3]{\frac{\text{ДР}_{\text{Mn}(\text{OH})_2}}{4}} = 3,9 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л}.$$

У більшості випадків розчинність речовин змінюється з підвищенням температури, тому значення ДР також залежить від температури. Для більшості поганорозчинних електролітів розчинність із зростанням температури збільшується, а тому добуток розчинності з підвищенням температури зростає.

Наприклад, для аргентум хлориду представлений у табл. 4.1:

Таблиця 4.1.

$t, ^\circ\text{C}$	4,7	9,7	18,0	25,0	50,0
ДР_{AgCl}	$2,1 \cdot 10^{-11}$	$3,7 \cdot 10^{-11}$	$8,7 \cdot 10^{-11}$	$1,8 \cdot 10^{-10}$	$1,3 \cdot 10^{-9}$

Винятком є CaSO_4 та Li_2CO_3 , розчинність яких збільшується зі зниженням температури. $2,1 \cdot 10^{-11}$

Виходячи зі значення ДР електролітів, можна передбачити можливість утворення осаду при змішуванні розчинів двох реагентів, що містять складові йони формульної одиниці.

Якщо добуток концентрацій йонів, піднесених у степені, що враховують стехіометричний склад електроліта, більший за добуток розчинності, то речовина утворює осад:

$$\underbrace{[\text{A}^{y+}]^x \cdot [\text{B}^{x-}]^y}_{\text{перенасичений розчин}} > \text{ДР}.$$

Якщо добуток концентрацій йонів електроліта є меншим, ніж ДР, то електроліт буде присутній у розчиненому вигляді. Утворення осаду не спостерігається:

$$\underbrace{[\text{A}^{y+}]^x \cdot [\text{B}^{x-}]^y}_{\text{ненасичений розчин}} < \text{ДР}.$$

Приклад. Використовуючи значення добутків розчинності кальцій сульфату (CaSO_4) та кальцій карбонату (CaCO_3), визначте можливість утворення осадів цих солей при змішуванні рівних об'ємів розчинів:

а) натрій сульфату (Na_2SO_4) та кальцій нітрату ($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$) з концентраціями солей $C_0(\text{Na}_2\text{SO}_4) = C_0(\text{Ca}(\text{NO}_3)_2) = 0,001$ моль/л;

б) натрій карбонату (Na_2CO_3) та кальцій нітрату ($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$) з концентраціями солей $C_0(\text{Na}_2\text{CO}_3) = C_0(\text{Ca}(\text{NO}_3)_2) = 0,005$ моль/л.

Розв'язок. При взаємодії розчинів солей загальний об'єм утвореного розчину збільшується вдвічі, а концентрації йонів зменшуються вдвічі, а тому становлять, відповідно:

$$\text{а) } [\text{Ca}^{2+}] = [\text{SO}_4^{2-}] = 0,001/2 = 5,0 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л;}$$

$$\text{б) } [\text{Ca}^{2+}] = [\text{CO}_3^{2-}] = 0,005/2 = 2,5 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л.}$$

Розрахуємо значення добутоків концентрацій йонів, що беруть участь в утворенні осадів:

$$\text{а) } [\text{Ca}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}] = (5,0 \cdot 10^{-4})^2 = 2,5 \cdot 10^{-7};$$

$$\text{б) } [\text{Ca}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}] = (2,5 \cdot 10^{-3})^2 = 6,25 \cdot 10^{-6}.$$

Порівняємо розраховані величини зі значеннями добутоків розчинності відповідних солей:

$$\text{а) } \text{ДР}_{\text{CaSO}_4} = 9,1 \cdot 10^{-6} > [\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{SO}_4^{2-}] = 2,5 \cdot 10^{-7},$$

отже, осад не утворюється.

$$\text{б) } \text{ДР}_{\text{CaCO}_3} = 4,8 \cdot 10^{-9} < [\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{CO}_3^{2-}] = 6,25 \cdot 10^{-6};$$

отже, осад утворюється.

Завдання до самоконтролю

1. Обчисліть добуток розчинності сполуки, якщо відома її розчинність(S):

$$\text{а) } S(\text{PbCl}_2) = 3 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л};$$

$$\text{б) } S(\text{Ag}_2\text{CO}_3) = 0,0001 \text{ моль/л};$$

$$\text{в) } S(\text{Co}(\text{OH})_2) = 0,4 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л};$$

$$\text{г) } S(\text{Ce}(\text{IO}_3)_3) = 1,9 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}.$$

2. Обчисліть добуток розчинності солі, якщо в V л насиченого розчину міститься m г цієї солі:

$$\text{а) } V = 2 \text{ л, } m = 0,5454 \text{ г PbSO}_4;$$

$$\text{б) } V = 10 \text{ л, } m = 0,1265 \text{ г BaCrO}_4;$$

$$\text{в) } V = 15 \text{ л, } m = 85,5 \text{ мг AgCl};$$

$$\text{г) } V = \text{л, } m = 0,141 \text{ мг AgI}.$$

3. Чи утвориться осад:

а) PbSO_4 , якщо до 1 л розчину сульфатної кислоти з молярною концентрацією $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1 \cdot 10^{-3}$ моль/л додати розчинний плюмбум нітрат $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ у кількості $2 \cdot 10^{-4}$ моль? $\text{ДР}_{\text{PbSO}_4} = 1,6 \cdot 10^{-8}$.

б) BaCO_3 , якщо до 1 л розчину натрій карбонату з молярною концентрацією $c(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 0,01$ моль/л додати розчинний барій хлорид BaCl_2 масою 2,08 г? $\text{ДР}_{\text{BaCO}_3} = 4 \cdot 10^{-10}$.

в) AgBr , якщо до 1 л розчину NaBr з молярною концентрацією $c(\text{NaBr}) = 1 \cdot 10^{-4}$ моль/л додати розчинний аргентум нітрат AgNO_3 масою 0,017 г? $\text{ДР}_{\text{AgBr}} = 5 \cdot 10^{-13}$.

4. Використовуючи ДР солей у зазначених нижче варіантах (табл. 4.2), розрахуйте їх розчинність у воді (моль/л) та розмістіть ці сполуки у порядку зменшення їх розчинності.

Таблиця 4.2

Номер завдання	Поганорозчинні солі	ДР
3.1	ТІІ	$6,5 \cdot 10^{-8}$
	PbI_2	$7,1 \cdot 10^{-9}$
	BiI_3	$8,1 \cdot 10^{-19}$
3.2	AgIO_3	$3,0 \cdot 10^{-8}$
	$\text{La}(\text{IO}_3)_3$	$3,3 \cdot 10^{-7}$
	$\text{Sr}(\text{IO}_3)_2$	$6,2 \cdot 10^{-12}$
3.3	Ag_2CO_3	$8,2 \cdot 10^{-12}$
	FeCO_3	$2,5 \cdot 10^{-11}$
	BaCO_3	$5,0 \cdot 10^{-9}$

5. а) За якої концентрації хромат йону CrO_4^{2-} починається утворення осаду PbCrO_4 в розчині $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ з концентрацією $c(\text{Pb}(\text{NO}_3)_2) = 0,1$ моль/л? $\text{ДР}_{\text{PbCrO}_4} = 1,6 \cdot 10^{-13}$.

б) За якої концентрації йону Ba^{+2} починається утворення осаду BaSO_4 в розчині Na_2SO_4 з концентрацією $c(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 10^{-4}$ моль/л ? $\text{ДР}_{\text{BaSO}_4} = 1 \cdot 10^{-10}$.

в) За якої концентрації йону Ag^+ починається утворення осаду AgBrO_3 в розчині NaBrO_3 з концентрацією $c(\text{NaBrO}_3) = 1 \cdot 10^{-3}$ моль/л ? $\text{ДР}_{\text{AgBrO}_3} = 6,4 \cdot 10^{-5}$.

4.2. Класифікація електролітів за характером утворених йонів

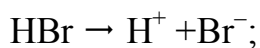
Кислоти – це електроліти, які під час дисоціації утворюють лише один тип катіонів – йони гідрогену H^+ .

До **сильних електролітів** відносять такі кислоти:

– водні розчини бінарних сполук гідрогену з хлором, бромом та йодом: хлоридна HCl , бромідна HBr , йодидна HI кислоти, а також тіоціанатна HSCN кислота;

– оксигенвмісні кислоти (кислотні гідроксиди), які мають загальну формулу $(\text{HO})_n\text{EO}_m$, де $m \geq 2$. Так, сильними електролітами є: сульфатна H_2SO_4 , нітратна HNO_3 , хлоратна HClO_4 кислоти та інші.

Сильні кислоти дисоціюють повністю та необоротно. Під час дисоціації у водних розчинах кислот, крім гідроген-йонів, утворюються аніони кислотних залишків:

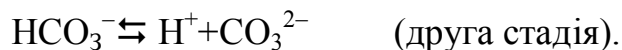
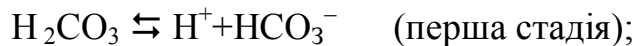


До **слабких електролітів** відносять:

– безкисневі кислоти сульфідну H_2S , флуоридну HF , ціанідну HCN та інші;

– оксигенвмісні кислоти загальної формули $(\text{HO})_n\text{EO}_m$, де $m < 2$.

Дисоціація слабких електролітів-кислот є процес оборотний, а якщо кислота багатоосновна, то і постадійний. Наприклад, дисоціація карбонатної кислоти здійснюється за двома стадіями:



Кожна стадія характеризується певним значенням константи дисоціації:

$$K_{\text{д1}} = \frac{[\text{H}^+][\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]} = 4,5 \cdot 10^{-7};$$

$$K_{\text{д2}} = \frac{[\text{H}^+][\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]} = 4,7 \cdot 10^{-11}.$$

Порівняння значень $K_{\text{д}}$ вказує на те, що йон HCO_3^- більш слабкий електроліт, ніж молекули H_2CO_3 . Отже, дисоціація H_2CO_3 більшою мірою відбувається за першою стадією і значно меншою – за другою. Тому, у водному розчині одночасно з молекулами карбонатної кислоти H_2CO_3 є йони H^+ , HCO_3^- та значно менша кількість йонів CO_3^{2-} .

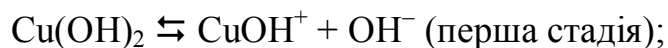
Основи – це електроліти, які під час дисоціації утворюють лише один тип аніонів – гідроксид-йони OH^- .

Сильними електролітами є розчинні у воді основи, утворені лужними та лужно-земельними металами: LiOH , NaOH , KOH , RbOH , CsOH , $\text{Ca}(\text{OH})_2$, $\text{Sr}(\text{OH})_2$, $\text{Ba}(\text{OH})_2$. Їх дисоціація є процесом необоротним. Так, натрій гідроксид та кальцій гідроксид дисоціюють за схемами:



Слабкими електролітами є малорозчинні у воді гідроксиди металів та розчинний амоній гідроксид NH_4OH . На йони дисоціює лише та частина гідроксиду металу, яка у насиченому розчині знаходиться в рівновазі з осадом. Якщо основний гідроксид металу містить у своєму складі декілька груп OH^- (багатокислотні основи), то дисоціація відбувається ступінчасто. У розчині

таких основ, слабких електролітів, окрім гідроксид-йонів наявними є гідроксокатіони та катіони металів Me^{n+} . Наприклад, під час дисоціації купрум (II) гідроксиду малорозчинний у воді гідроксид $Cu(OH)_2$ знаходиться у рівновазі з насиченим розчином, який містить йони OH^- , $CuOH^+$ та у значно меншій кількості йони Cu^{2+} :

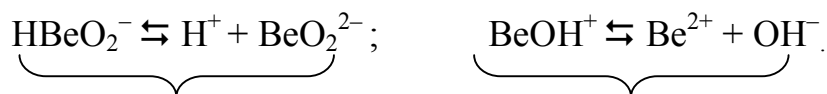


Розчинний у воді амоній гідроксид є слабким електролітом і дисоціює оборотно:



Амфотерні гідроксиди – це електроліти, під час дисоціації яких утворюються одночасно як йони H^+ , так і йони OH^- , тобто такі сполуки виявляють двоїстий хімічний характер завдяки здатності дисоціювати як за кислотним, так і за основним типами. До амфотерних гідроксидів належать гідроксиди: $Be(OH)_2$, $Zn(OH)_2$, $Sn(OH)_2$, $Pb(OH)_2$ та гідроксиди, утворені металами зі ступенем окиснення +3 та +4: $Me(OH)_3$, $Me(OH)_4$.

Всі амфотерні гідроксиди малорозчинні у воді та належать до слабких електролітів. Як приклад, наведемо постадійну дисоціацію берилій гідроксиду за кислотним та основним типами дисоціації:



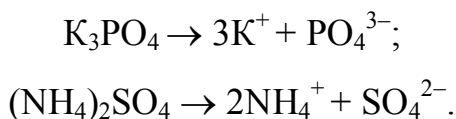
дисоціація за типом кислоти

дисоціація за типом основи

Солі – це електроліти, які під час дисоціації утворюють катіони – залишки основ та аніони – залишки кислот. За складом та особливістю дисоціації солі розділяють на середні, кислі та основні.

Середні солі – це електроліти, які дисоціюють на катіони металів чи металоподібних груп та аніони кислотних залишків, до складу яких не входять атоми водню. Руйнування всіх йонних зв'язків (катіон/аніон) середніх солей

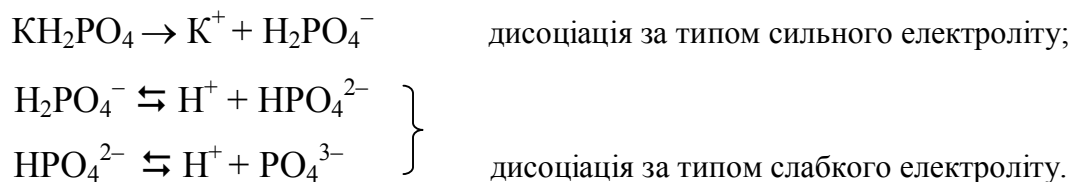
здійнюється як для сильного електроліту: одночасно та необоротно. Наприклад, дисоціація калій фосфату та амоній сульфату відбувається за схемою:



Особливість дисоціації середніх солей полягає у тому, що катіони та аніони цих солей не здатні до подальшої фрагментації.

Кислі солі – це електроліти, які у водному розчині утворюють аніони гідрогенвмісних кислотних залишків та катіони металу і гідрогену. Кислі солі утворюються лише з багатоосновних кислот. Більшість кислих солей добре розчинні у воді.

Відокремлення катіонів металу від гідрогенвмісних аніонів відбувається за типом дисоціації сильного електроліту: як необоротний процес з повним руйнуванням всіх йонних зв'язків. Особливість дисоціації кислих солей полягає у тому, що аніони цих солей можуть дисоціювати за типом слабких електролітів з частковим відокремлення йонів H^+ :



Кислі солі, завдяки наявності в їх розчинах гідроген-йонів, здатні вступати у взаємодію з основами, утворюючи середні солі.

Основні солі – це електроліти, які у водному розчині дисоціюють, утворюючи гідроксокатіони – залишки основ $[\text{Me}(\text{OH})_x]^{m+}$ та аніони кислотних залишків, що не містять гідроген-атомів.

Основні солі – малорозчинні у воді сполуки, дисоціації зазнає та їх частина, яка знаходиться в розчині над осадом. Відокремлення гідроксокатіонів металу від аніонів кислотних залишків відбувається за типом дисоціації сильного електроліту: як необоротний процес з повним руйнуванням всіх йонних зв'язків. Особливість дисоціації основних солей полягає у тому, що гідроксокатіони металу зазнають дисоціації за типом слабких електролітів,

частково відокремлюючи йони OH^- . Прикладом дисоціації основної солі є дисоціація алюміній гідроксосульфату:



Основні солі, завдяки наявності в їх розчинах йонів OH^- , здатні вступати у взаємодію з кислотами, утворюючи середні солі.

4.3 Різниця у поведінці розчинів електролітів та розчинів неелектролітів

Фізичні властивості розчинів – осмотичний тиск $p_{\text{осм.}}$ (π), тиск насиченої пари над розчином $p_{\text{нас.}}$, зміна температури замерзання $\Delta T_{\text{зам.}}$ і температури кипіння $\Delta T_{\text{кип.}}$ залежить від кількості частинок розчиненої речовини незалежно від їх хімічної природи. У розчинах неелектролітів такими частинками є тільки молекули. У розчинах електролітів молекули дисоціюють ще на йони, в результаті чого частинок стає більше. Чисельність частинок у розчині електроліта залежить як від ступеня дисоціації електроліта, так і від кількості йонів, що утворюються при дисоціації кожної молекули. Збільшення числа частинок є причиною відхилення поведінки розчинів електролітів від законів Рауля, які були встановлені експериментально для розчинів неелектролітів, де присутні тільки молекули. При застосуванні законів Рауля для розчинів електролітів Я.Г.Вант-Гофф запропонував ввести так званий **ізотонічний коефіцієнт i** , який показує, у скільки разів частинок (з урахуванням йонів) у розчині стало більше відносно кількості розчинених молекул. Для неелектролітів $i = 1$. Для електролітів $i > 1$ та дорівнює відношенню суми кількості йонів і молекул, що не продисоціювали, до початкової кількості молекул, введених у розчин [5].

Так, якщо з N розчинених молекул електроліта розпалося αN , то у розчині залишиться $(1-\alpha)N$ молекул, що не розпалися. У випадку, коли молекула, що продисоціювала, утворила n йонів, то загальне число частинок у розчині становить $n\alpha N$ йонів та $(1-\alpha)N$ недисоційованих молекул. Тоді значення ізотонічного коефіцієнту дорівнює:

$$i = \frac{n \cdot \alpha \cdot N + (1 - \alpha) \cdot N}{N} = 1 + (n - 1) \cdot \alpha. \quad (4.4)$$

Враховуючи ізотонічний коефіцієнт, закони Рауля для розчинів електролітів мають вигляд:

$$\text{тонометричний} \quad p_A = \frac{p_A^0 \cdot n(A)}{n(A) + i n(B)}, \quad \Delta p_A = p_A^0 i \chi(B) = \frac{i p_A^0 \cdot n(B)}{i n(B) + n(A)},$$

$$\text{кріоскопічний} \quad \Delta T_{\text{зам.}}^* = i \cdot K_{\text{кр.}} \cdot C_m,$$

$$\text{ебуліоскопічний} \quad \Delta T_{\text{кип.}}^* = i \cdot K_{\text{еб.}} \cdot C_m,$$

де Δp_A – зниження тиску насиченої пари розчинника над розчином електроліта відносно тиску над чистим розчинником, p_A^0 Па;

$n(A)$ і $n(B)$ – кількість розчинника та розчиненої речовини у розчині;

$\chi(B)$ – молярна частка розчиненої речовини;

$\Delta T_{\text{зам.}}^*$, $\Delta T_{\text{кип.}}^*$ – зниження температури замерзання і підвищення температури кипіння розчинів електролітів порівняно до температур замерзання і кипіння розчинника, К;

$K_{\text{кр.}}$, $K_{\text{еб.}}$ – кріоскопічна і ебуліоскопічна константи розчинника, К·кг·моль⁻¹;

C_m – моляльність розчинів, моль·кг⁻¹.

Порівнюючи вирази цих законів для розчинів неелектролітів і електролітів, легко побачити, що ізотонічний коефіцієнт показує, у скільки разів відрізняються зниження тиску насиченої пари розчинника, зміна температур кипіння та замерзання для розчинів електролітів відносно розчинів неелектролітів з однаковим складом:

$$i = \frac{\Delta P^*}{\Delta P} = \frac{\Delta T_{\text{зам.}}^*}{\Delta T_{\text{зам.}}} = \frac{\Delta T_{\text{кип.}}^*}{\Delta T_{\text{кип.}}},$$

де ΔP , $\Delta T_{\text{зам.}}$, $\Delta T_{\text{кип.}}$ відповідають значенням у розчинах неелектролітів, а ΔP^* , $\Delta T_{\text{зам.}}^*$, $\Delta T_{\text{кип.}}^*$ – у розчинах електролітів.

Отже, з експериментальних даних про фізичні властивості розчинів можна розрахувати величину ізотонічного коефіцієнта i , а далі – ступінь дисоціації α електроліту:

$$\alpha = \frac{i-1}{n-1}. \quad (4.5)$$

Для сильних електролітів значення ступеня дисоціації, що визначається за експериментальним значенням ізотонічного коефіцієнту, є уявним. Цей уявний ступінь дисоціації має значення менше від одиниці, що дорівнює істинному значенню α для сильних електролітів [6].

За величинами уявних ступенів дисоціації створюється враження, що йонізація пройшла неповністю, а існує деяка «недисоційована» частка електроліту. Насправді, в розчинах деяка частка сольватованих йонів протилежного знаку асоціюється, утворюючи йонні пари, а тому загальне число вільних йонів є меншим, ніж те, яке відповідає ідеальному 100% розпаду електроліту.

4.3.1. Приклади розв’язання типових задач

Приклад 1. Розрахувати уявний ступінь дисоціації солі ZnCl_2 в розчині, якщо при розчиненні 55,8 г цинк хлориду в 5 кг води одержано розчин, який кристалізується за температури $-0,385^\circ\text{C}$.

Розв’язок. Знаходимо моляльність розчину:

$$c_m = \frac{n(\text{ZnCl}_2)}{G(A)} = \frac{m(\text{ZnCl}_2)}{M(\text{ZnCl}_2)G(A)} = \frac{55,8 \text{ г}}{136 \text{ г/моль} \cdot 5 \text{ кг}} = 0,082 \text{ моль/кг},$$

де m – маса цинк хлориду, г; M – молярна маса цинк хлориду, г/моль – $G(A)$ маса розчинника, кг, в якому розчинено сіль $ZnCl_2$.

Якби у розчині був неелектроліт, для якого $i = 1$, то розчин кристалізувався би за температури:

$$\Delta T_{кр.} = K_{кр.} \cdot C_m = 1,86 \cdot 0,082 = 0,153K,$$

$$\Delta t_{кр.} = \Delta T_{кр.} = 0,153^\circ C,$$

$$t_{кр.} = 0^\circ C - 0,153^\circ C = -0,153^\circ C.$$

Але реально розчин кристалізується за температури $-0,385^\circ C$, тоді:

$$\Delta t_{кр.}^* = t_{кр.р-ка} - t_{кр.р-ну.} = 0 - 0,385 = -0,385^\circ C;$$

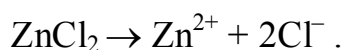
$$\Delta T_{кр.} = T_{кр.р-ка} - T_{кр.р-ну.}$$

Відхилення $t_{кр.р-ну}$ за рахунок дисоціації $ZnCl_2$ становить:

$$i = \frac{\Delta t_{кр.}^*}{\Delta t_{кр.}} = \frac{0,385}{0,153} = 2,5.$$

$$\text{Звідси: } \alpha = \frac{i-1}{n-1} = \frac{2,5-1}{3-1} = 0,75, \text{ або } 75\%.$$

У цьому виразі $n = 3$, оскільки $ZnCl_2$ при дисоціації утворює три йони:



Приклад 2. Розчин, що містить 43,5 г ацетатної кислоти у 250 г води, кипить за температури $101,54^\circ C$. Знайти ступінь дисоціації CH_3COOH у розчині.

Розв’язок. Знаходимо моляльність розчину:

$$C_m = \frac{n(CH_3COOH)}{G(A)} = \frac{m(CH_3COOH)}{M(CH_3COOH)G(A)} = \frac{55,8 \text{ г}}{60 \text{ г/моль} \cdot 0,25 \text{ кг}} = 2,9 \text{ моль/кг},$$

де m – маса розчиненої речовини CH_3COOH , г; M – молярна маса розчиненої речовини, г/моль ($M(CH_3COOH) = 60$ г/моль); $G(A)$ – маса розчинника, кг.

Якби у розчині був неелектроліт, для якого $i = 1$, то розчин закипів би за температури:

$$\Delta T_{\text{кип.}} = K_{\text{еб.}} \cdot C_{\text{м}} = 0,52 \cdot 2,9 = 1,51 \text{K},$$

$$\Delta t_{\text{кип.}} = \Delta T_{\text{кип.}} = 1,51^\circ\text{C},$$

$$t_{\text{кип.}} = 100^\circ\text{C} + 1,51^\circ\text{C} = 101,51^\circ\text{C}.$$

Але реально розчин кипить за температури $101,54^\circ\text{C}$, тоді:

$$\Delta t_{\text{кип.}}^* = t_{\text{кип.р-ну.}} - t_{\text{кип.р-ка.}} = 101,54 - 100 = 1,54^\circ\text{C},$$

$$\Delta T_{\text{кип.}} = T_{\text{кип.р-ну.}} - T_{\text{кип.р-ка.}}$$

Відхилення $t_{\text{кип.р-ну.}}$ за рахунок дисоціації CH_3COOH становить:

$$i = \frac{\Delta t_{\text{кип.}}^*}{\Delta t_{\text{кип.}}} = \frac{1,54}{1,51} = 1,02.$$

$$\text{Звідси: } \alpha = \frac{i-1}{n-1} = \frac{1,02-1}{2-1} = 0,02, \text{ або } 2\%.$$

У цьому виразі $n = 2$, оскільки CH_3COOH при дисоціації утворює два йони:



Приклад 3. Розрахувати значення ізотонічного коефіцієнта i , якщо ступінь дисоціації амоній гідроксиду NH_4OH у розчині становить 2 %.

Розв'язок. За умовою $\alpha = 0,02$. Оскільки NH_4OH дисоціюючи утворює два йони NH_4^+ і OH^- , то $n = 2$.

Для бінарного електроліту маємо: $i = 1 + \alpha = 1 + 0,02 = 1,02$.

Завдання до самоконтролю

1. Тиск насиченої пари води за температури 273 К становить 610,48 Па. При розчиненні 5,64 г NaCl у 100 г води спостерігається зниження тиску насиченої пари води над утвореним розчином на 18,9 Па. Знайти значення ізотонічного коефіцієнту та уявного ступеня дисоціації солі у розчині. Розрахуйте температуру

замерзання наведеного розчину.

2. Розчин, що містить 0,834 г Na_2SO_4 у 1л води кристалізується за температури $-0,028^\circ\text{C}$. Визначте ізотонічний коефіцієнт та уявний ступінь дисоціації солі у наведеному розчині, а також концентрації «вільних» йонів Na^+ та SO_4^{2-} .

3. Температура замерзання розчину гідроксиду барію, який містить 1,0 моль $\text{Ba}(\text{OH})_2$ у 64 л води, становить $-0,0833^\circ\text{C}$. Визначте уявний ступінь дисоціації гідроксиду барію у розчині, а також концентрацію «вільних» гідроксид-йонів у розчині.

4. Розчин барій нітрату що містить 11,07 г солі у 100 г води, кипить за температури $100,466^\circ\text{C}$. Визначте уявний ступінь дисоціації солі у розчині.

5. Розчин, у якому масова частка KCl становить 7,5% кипить за температури 101°C (тиск атмосферний 101,3 кПа). Визначте ізотонічний коефіцієнт та уявний ступінь дисоціації солі у розчині, обчисліть яким буде за температури 101°C тиск насиченої пари води над розчином. Тиск насиченої пари води за температури 101°C становить 108,49 кПа.

6. Обчисліть, яким буде за температури 28°C тиск насиченої пари води над розчином $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ з масовою часткою солі 10%. Тиск насиченої пари води за температури 28°C становить 3779 Па. Уявний ступінь дисоціації солі у наведеному розчині 0,575.

7. Тиск насиченої пари за деякої температури над розчином, який містить 16,72 г $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ у 250 мл води, становить 1903 Па. Розрахуйте уявний ступінь дисоціації солі у розчині, якщо відоме значення тиску насиченої пари над чистою водою за тієї ж самої температури, $p_{\text{H}_2\text{O}}^0 = 1937 \text{ Па}$.

8. Розрахуйте уявний ступінь дисоціації CaCl_2 у розчині, що містить у 500 г води $9,95 \cdot 10^{-2}$ моль CaCl_2 . Температура замерзання такого розчину становить $-0,74^\circ\text{C}$.

9. Тиск насиченої пари за температури 100°C над розчином, який одержано з 0,408 моль $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ та 1000 г води, становить 99,56 кПа. За якої температури тиск пари води досягне 101,3 кПа і розчин закипить?

10. Визначте масову концентрацію розчину гліцерину у воді, якщо тиск насиченої пари води над цим розчином такий самий, як і над розчином, що містить 8,9 г NaNO_3 у 1 кг води. Уявний ступінь дисоціації NaNO_3 у наведеному розчині 64,9 %.

11. Тиск насиченої пари води над розчином, що містить 2,21 г CaCl_2 у 100 г води за температури 293 К становить 2319,8 Па, а тиск пари води за тієї ж температури – 2338,5 Па. Розрахуйте ізотонічний коефіцієнт та уявний ступінь дисоціації солі у розчині.

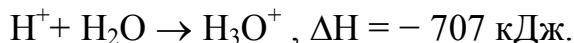
12. Розчин, що містить 15 г KCl у 0,1 кг води кристалізується за 271,54 К. Визначте ізотонічний коефіцієнт, а також уявний ступінь дисоціації солі у розчині. Розрахуйте тиск насиченої пари води над розчином за 298 К, якщо тиск насиченої пари чистої води за тієї ж температури становить 3166,67 Па.

4.4. Дисоціація води. Визначення характеру середовища водних розчинів електролітів

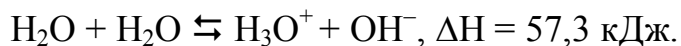
Вода – дуже слабкий електроліт. В рамках класичних уявлень спрощена схема дисоціації води часто зображається наступним чином:



Йон гідрогену являє собою елементарну частинку протон, розміри якої у 10^5 разів менші за атом гідрогену (лінійні розміри протону становлять 10^{-15} м). За таких незначних розмірів та величезному відносному заряді (+1) взаємодія протона з полярними молекулами води має значний екзотермічний ефект, а тому йон гідрогену завжди має гідратну оболонку:



Дисоціація води фактично здійснюється відповідно до нижче наведеної схеми та є ендотермічним процесом:



Проте, у більшості випадків для спрощення застосовують символ H^+ , маючи на увазі присутність у воді йону гідроксонію H_3O^+ .

Константа дисоціації води за температури 22°C становить:

$$K_d = \frac{[\text{H}^+][\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]} = 1,8 \cdot 10^{-16},$$

де $[\text{H}^+]$, $[\text{OH}^-]$, $[\text{H}_2\text{O}]$ – рівноважні молярні концентрації (моль/л) відповідно: йонів гідрогену, гідроксилу та недисоційованих молекул води.

Оскільки вода дисоціює на йони незначною мірою $[\text{H}_2\text{O}] \gg [\text{H}^+][\text{OH}^-]$, то рівноважну концентрацію недисоційованих молекул можна вважати такою, що дорівнює загальній молярній концентрації води:

$$C_0(\text{H}_2\text{O}) \approx [\text{H}_2\text{O}] = \frac{n(\text{H}_2\text{O})}{V(\text{H}_2\text{O})} = \frac{55,56 \text{ моль}}{1 \text{ л}} = 55,56 \text{ моль/л},$$

де $V(\text{H}_2\text{O}) = 1$ л, густина води $d(\text{H}_2\text{O}) = 1000$ г/л, тому маса одного літра води становить 1000 грам.

Кількість води у 1 л відповідно дорівнює:

$$n(\text{H}_2\text{O}) = \frac{m(\text{H}_2\text{O})}{M(\text{H}_2\text{O})} = \frac{1000 \text{ г}}{18 \text{ г/моль}} = 55,56 \text{ моль}.$$

З виразу константи дисоціації можна записати:

$$[\text{H}^+][\text{OH}^-] = K_d \cdot [\text{H}_2\text{O}] = 1,8 \cdot 10^{-16} \cdot 55,56 = 1 \cdot 10^{-14} = K_w.$$

Добуток концентрацій йонів H^+ і OH^- для води та водних розчинів має назву **йонного добутку води** і позначається K_w . Йонний добуток води залежить від температури: під час підвищення температури спостерігається зміщення рівноваги у напрямку ендотермічного процесу дисоціації та збільшується значення K_w . Так, за 0°C $K_w = 0,13 \cdot 10^{-14}$, за 50°C K_w зростає до $7,4 \cdot 10^{-14}$, а за 100°C – до $5,8 \cdot 10^{-13}$.

З виразу K_w видно, що жоден із співмножників $[\text{H}^+]$ чи $[\text{OH}^-]$ не може дорівнювати нулю, і концентрація одного з йонів змінюється обернено

пропорційно до концентрації іншого. Лише за такої умови величина K_w є сталою [8].

Сталість йонного добутку води дає можливість розрахувати концентрацію йонів OH^- , якщо відома концентрація йонів H^+ і навпаки:

$$[\text{OH}^-] = \frac{K_w}{[\text{H}^+]} \quad \text{та} \quad [\text{H}^+] = \frac{K_w}{[\text{OH}^-]}.$$

Використовуючи чисельне значення йонного добутку, можна визначити концентрацію йонів гідрогену та гідроксид-йонів у воді. Оскільки під час дисоціації чистої води $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-]$, то йонний добуток води можна представити як $[\text{H}^+]^2 = 1 \cdot 10^{-14}$, або $[\text{OH}^-]^2 = 1 \cdot 10^{-14}$. Тоді $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = \sqrt{1 \cdot 10^{-14}} = 1 \cdot 10^{-7}$ моль/л. Отже, у чистій воді концентрації йонів гідрогену та гідроксид-йонів є однаковими, а тому середовище відповідає нейтральному.

Якщо у воді розчинити кислоту, то внаслідок її дисоціації ($\text{HA} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{A}^-$) концентрація йонів гідрогену зростає та набуває значень більших, ніж у нейтральному середовищі $[\text{H}^+] > 1 \cdot 10^{-7}$ моль/л. Відповідно, концентрація гідроксид-йонів зменшиться у стільки разів, у скільки зросте концентрація гідроген-йонів. Розчини, в яких концентрація йонів гідрогену більша, ніж у нейтральному середовищі $[\text{H}^+] > 1 \cdot 10^{-7}$ моль/л та перевищує концентрацію гідроксид-йонів $[\text{H}^+] > [\text{OH}^-]$, називають **кислими**.

Навпаки, при додаванні у воду лугів внаслідок їх дисоціації зростає концентрація гідроксид-йонів та набуває значень більших, ніж у нейтральному середовищі $[\text{OH}^-] > 1 \cdot 10^{-7}$ моль/л. Відповідно, концентрація H^+ йонів зменшиться у стільки ж разів, у скільки зросте концентрація OH^- йонів. Розчини, в яких концентрація йонів гідрогену є меншою, ніж у нейтральному середовищі $[\text{H}^+] < 1 \cdot 10^{-7}$ моль/л та якщо йони гідроксиду є в надлишку $[\text{OH}^-] > [\text{H}^+]$, називають **лужними**.

Оскільки, концентрації йонів гідрогену, виражені у моль/л, становлять дуже малі дробові числа, то використання таких чисел є не завжди зручним. За

пропозицією датського фізико-хіміка Серенсена для характеристики кислотності та лужності розчину було введено спеціальний параметр – **водневий показник рН**.

Водневим показником або рН називають десятковий логарифм значення молярної концентрації йонів гідрогену в розчині, взятий з оберненим знаком:

$$\text{pH} = -\lg [\text{H}^+].$$

Аналогічно введено поняття гідроксильного показника рОН:

$$\text{pOH} = -\lg [\text{OH}^-].$$

Водневий та гідроксильний показники мають взаємозалежні значення, тому для водних розчинів справедливим є вираз:

$$\text{pH} + \text{pOH} = 14.$$

Такий висновок одержуємо, здійснивши логарифмування йонного добутку води та змінюючи знаки на протилежні:

$$-\lg K_w = -\lg ([\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-]) = -\lg [\text{H}^+] - \lg [\text{OH}^-] = -\lg (1 \cdot 10^{-14}) = 14$$

$$-\lg [\text{H}^+] - \lg [\text{OH}^-] = \text{pH} + \text{pOH} = 14.$$

Вказуючи величину рН, оцінюють характер середовища у водному розчині. У випадку, коли **рН = 7** та **рОН = 7** середовище є **нейтральним**. Якщо **рН < 7**, то середовище є **кислим**, прте якщо **рН > 7**, то середовище є **лужним**.

Чим менша величина рН, тим більшою є концентрація йонів H^+ у розчині, тим більшою є кислотність середовища. І навпаки, чим більше значення рН, тим меншою є концентрація йонів H^+ у розчині, тобто більша лужність середовища (рис.4.3).



Рис.4.3. Залежність між значенням рН та характером середовища.

Для точних вимірів рН розчинів використовують спеціальні прилади – рН-метри. Для наближеного визначення рН використовують спеціальні реагенти – кислотно-основні **індикатори**, які змінюють своє забарвлення в залежності від кислотності середовища. Індикатори – це складні за будовою слабкі органічні кислоти або основи та їх солі, в яких недисоційовані молекули та йони мають різне забарвлення.

Наприклад, молекули фенолфталеїну (рис. 4.4) безбарвні, а його йони мають малиново-рожеве забарвлення.

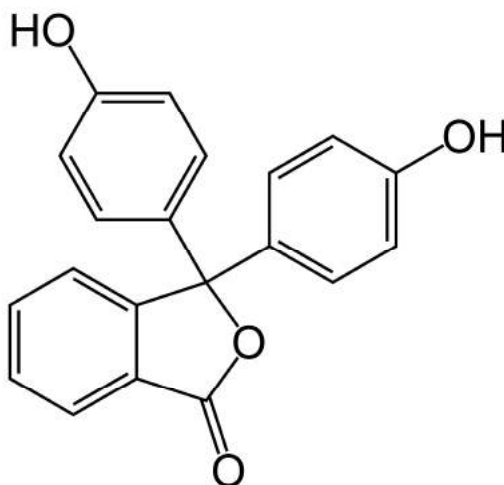
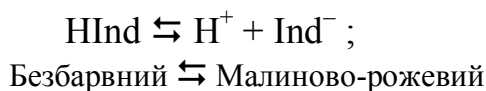


Рис. 4.4. Хімічна формула фенолфталеїну

Якщо записати молекули кислотних індикаторів як HInd, а аніони як Ind⁻, то рівняння йонізації молекул індикатора для фенолфталеїну запишемо так:



$$K = \frac{[\text{H}^+][\text{Ind}^-]}{[\text{HInd}]}.$$

У кислих розчинах, де дисоціація фенолфталеїну погіршується, він буде безбарвним. У лужних розчинах йони гідроксиду OH⁻ зв'язують йони гідрогену H⁺, зміщуючи рівновагу йонізації індикатора у бік збільшення концентрації йонів Ind⁻. Колір розчину стає малиново-рожевим.

Кожний індикатор має свій певний інтервал рН розчину, де відбувається зміна його забарвлення, що залежить від його хімічної будови і величини константи дисоціації як слабкої кислоти чи основи. Цей інтервал рН називають **областю переходу індикатора** (див. табл.4.3).

Таблиця 4.3. Області переходу і забарвлення деяких індикаторів

Індикатор	Кисле середовище	Область переходу	Лужне середовище
Фенолфталеїн	Безбарвне $\text{pH} < 8$	Блідо-малинове $8 < \text{pH} < 10$	Малиново-рожеве $\text{pH} > 10$
Метилоранж	Червоне $\text{pH} < 3,1$	Оранжеве $3,1 < \text{pH} < 4,4$	Жовте $\text{pH} > 4,4$
Лакмус	Червоне $\text{pH} < 5$	Фіолетове $5 < \text{pH} < 8$	Синє $\text{pH} > 8$

4.4.1. Приклади розв’язання типових задач

Приклад 1. Знайти значення молярних концентрацій йонів гідрогену та гідроксиду у розчині, в якому водневий показник має значення 3,5.

Розв’язок. Використовуючи значення рН можна знайти концентрацію йонів гідрогену $[\text{H}^+]$ з виразу:

$$[\text{H}^+] = 10^{-\text{pH}} = 1 \cdot 10^{-3,5} = 1 \cdot 10^{-7} \text{ моль/л.}$$

Концентрацію йонів гідроксиду знаходимо, користуючись виразом йонного добутку води:

$$[\text{OH}^-] = \frac{K_w}{[\text{H}^+]} = \frac{1 \cdot 10^{-14}}{1 \cdot 10^{-7}} = 1 \cdot 10^{-7} \text{ моль/л.}$$

Приклад 2. Визначити концентрацію йонів OH^- у розчині, в якому молярна концентрація амоній гідроксиду дорівнює 0,01 моль/л. Яким є значення рН цього розчину?

Розв'язок. Амоній гідроксид є слабким електролітом, тому дисоціює частково та оборотно:



Для визначення концентрації йонів гідроксиду $[\text{OH}^-]$ необхідно розрахувати частку молекул електроліту, які зазнали дисоціації, тобто потрібно визначити значення ступеня дисоціації α в наведеному розчині. Відповідно до закону Оствальда $K = \alpha^2 C_0$, звідси:

$$\alpha = \sqrt{\frac{K}{C_0}} = \sqrt{\frac{1,8 \cdot 10^{-5}}{10^{-2}}} = \sqrt{18 \cdot 10^{-4}} = 4,24 \cdot 10^{-2}.$$

Концентрація продисоційованих молекул NH_4OH визначається добутком ступеня дисоціації та початкової молярної концентрації амоній гідроксиду:

$$C_{\text{дис.}}^* = \alpha \cdot C_0(\text{NH}_4\text{OH}) = [\text{OH}^-] = 1,0 \cdot 10^{-2} \cdot 4,24 \cdot 10^{-4} = 4,24 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л.}$$

Визначаємо гідроксильний показник розчину:

$$\text{pOH} = -\lg[\text{OH}^-] = -\lg(4,24 \cdot 10^{-4}) = 3,37.$$

Виходячи зі значення pOH обчислюємо значення pH :

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 - 3,37 = 10,63.$$

Оскільки $\text{pH} > 7$, то середовище є лужним.

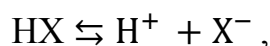
Приклад 3. В 1 л розчину під час досягнення рівноваги дисоціації кислоти слабого електроліту HX міститься у непродисоційованому стані $2,54 \cdot 10^{20}$ молекул. Значення константи дисоціації кислоти $1,38 \cdot 10^{-5}$. Розрахуйте:

- рівноважну молярну концентрацію молекул HX у непродисоційованому стані;
- молярну концентрацію йонів гідрогену у розчині;
- початкову концентрацію кислоти у розчині;
- значення ступеня дисоціації кислоти у наведеному розчині;
- водневий показник розчину.

Розв’язок. Оскільки, відповідно до умови завдання відоме число недисоційованих молекул у стані рівноваги дисоціації, то можна розрахувати концентрацію непродуктованих молекул [HX]:

$$[HX] = \frac{N_{\text{недис}}}{N_0 \cdot V} = 2,54 \cdot 10^{21} / (6,02 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1} \cdot 1 \text{ л}) = 4,23 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л.}$$

Відповідно до схеми дисоціації кислоти слабкого бінарного електроліту кислоти



концентрації утворених гідроген-катіонів та аніонів кислотних залишків є однаковими, а тому вираз константи дисоціації спрощується:

$$K_d = \frac{[H^+]^2}{[HX]}.$$

Застосовуючи значення константи дисоціації та концентрації непродуктованих молекул кислоти обчислимо значення концентрації йонів гідрогену:

$$[H^+] = \sqrt{[HX] \cdot K_d} = \sqrt{4,23 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л} \cdot 1,38 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л}} = 2,4 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л.}$$

Значення початкової концентрації електроліта в розчині $C_o(HX)$ можна знайти якщо скласти значення концентрацій утворених йонів гідрогену та залишку непродуктованих молекул кислоти:

$$C_o(HX) = C_{\text{дис}}^* + [HX] = [H^+] + [HX] = 2,4 \cdot 10^{-4} + 2,4 \cdot 10^{-4} = 7,9 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л.}$$

Значення ступеня дисоціації електроліта в розчині можна розрахувати за співвідношенням:

$$\alpha = \frac{[H^+]}{C_o(HX)} = \frac{2,4 \cdot 10^{-4}}{7,9 \cdot 10^{-3}} = 0,03.$$

Обчислюємо значення водневого показника в розчині:

$$pH = -\lg [H^+] = -\lg(2,4 \cdot 10^{-4}) = 3,62.$$

Завдання до самоконтролю

1. Розрахуйте:

- а) рН та рОН розчину, у 200 мл якого міститься 1,2 г ацетатної кислоти CH_3COOH , якщо ступінь її дисоціації $\alpha=0,01$;
- б) рН та рОН розчину, у 0,5 л якого міститься 1,82 г гідроген хлориду;
- в) масу калій гідроксиду, що міститься у 250 мл розчину, якщо рН=13;
- г) масу гідроген хлориду HCl , що міститься в 1 л розчину, якщо рН=2;
- д) рН та рОН розчину, у 0,5 л якого міститься 0,2 г натрій гідроксиду;
- е) масу ацетатної кислоти CH_3COOH , що міститься у 0,5 л розчину, якщо рН=4, а ступінь дисоціації $\alpha=0,1$;

ж) рН розчину, у 200 мл якого міститься 0,112 г калій гідроксиду.

2. До 1л чистої води додали 0,02 л розчину нітратної кислоти з масовою часткою HNO_3 10 % та густиною 1390 г/л. Визначте рН добутого розчину.

3. Яким об'ємом води потрібно розбавити 1 л розчину ацетатної кислоти з масовою часткою CH_3COOH 0,06 % та густиною 1000 г/л для приготування розчину з рН=3? Зміною об'єму при змішуванні знехтуйте.

4. Обчисліть ступінь електролітичної дисоціації води за 25 °С, якщо кожний її літр в момент досягнення рівноваги дисоціації містить $1,2 \cdot 10^{17}$ йонів.

5. В момент досягнення рівноваги дисоціації у 1 л розчину міститься в недисоційованій формі $13,48 \cdot 10^{20}$ молекул кислоти HA . Константа дисоціації цієї кислоти $2,77 \cdot 10^{-5}$. Обчисліть концентрацію йонів $[\text{H}^+]$, початкову концентрацію кислоти у розчині, ступінь дисоціації кислоти, рН розчину.

6. В момент досягнення рівноваги дисоціації бінарного слабого електроліту у 1,5 л розчину міститься $1,81 \cdot 10^{15}$ йонів H^+ . Обґрунтуйте, що являє собою електроліт: кислоту чи основу. Відоме значення ступеня дисоціації електроліту у розчині $\alpha = 0,025$. Обчисліть початкову концентрацію електроліту у розчині, константу дисоціації кислоти, рН розчину.

7. Розрахуйте, як зміниться ступінь дисоціації слабкої одноосновної кислоти та значення рН розчину, якщо розчин розвести водою у 9 разів. Значення рН до розведення 3,13.

8. В момент досягнення рівноваги дисоціації у 1 л розчину міститься в недисоційованій формі $10,49 \cdot 10^{21}$ молекул кислоти НА. Ступінь дисоціації кислоти в наведеному розчині 0,132. Обчисліть початкову концентрацію кислоти у розчині, рН розчину, константу дисоціації кислоти.

9. В момент досягнення рівноваги дисоціації слабкої одноосновної кислоти у розчині на кожну пару йонів припадає 7 недисоційованих молекул кислоти НА. Визначте ступінь дисоціації кислоти в наведеному розчині та розрахуйте, як зміниться співвідношення числа утворених під час дисоціації йонів та недисоційованих молекул, якщо розчин розвести водою у 36 разів.

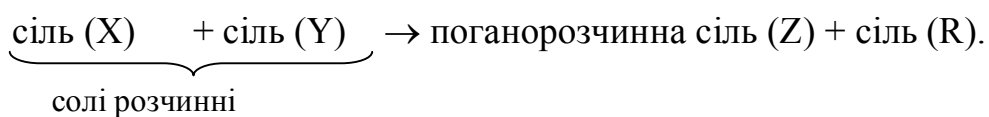
4.5. Закономірності проходження реакцій у розчинах за участю електролітів. Йонно-молекулярні рівняння реакцій

Реакції обміну у розчинах електролітів можливі, якщо внаслідок їх перебігу утворюється слабкий електроліт, нерозчинна або газоподібна речовина. Якщо слабкі електроліти одночасно містяться як серед продуктів реакції, так і серед вихідних речовин, рівновага оборотної реакції обміну зміщується у напрямку утворення менш дисоційованого електроліту.

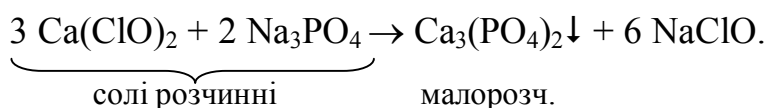
При складанні йонно-молекулярних рівнянь реакцій сильні розчинні електроліти, які повністю дисоціюють, записують у вигляді йонів, а слабкі електроліти, малорозчинні та газоподібні речовини – у молекулярній формі.

За участю солей у розчинах здійснюються реакції **йонного обміну**. Типові схеми взаємодії такого типу наведено далі.

Напрямок І:



При складанні рівнянь реакцій слід використовувати дані про розчинність солей з таблиць розчинності. Наприклад, при змішуванні розчинів $\text{Ca}(\text{ClO})_2$ та Na_3PO_4 може утворюватись поганорозчинна сіль кальцій фосфат:

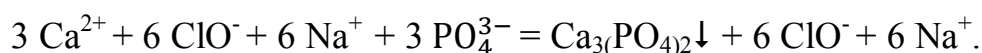


При складанні рівнянь реакцій у йонно-молекулярній формі враховують різну поведінку сильних та слабких електролітів та відомості щодо розчинності речовин.

Повне йонно-молекулярне рівняння набуває змісту, якщо записати:

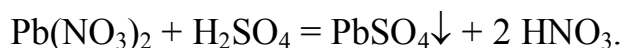
а) у вигляді розділених йонів сильні розчинні електроліти солі (як такі, що повністю продисоціювали);

б) навести у молекулярній формі малорозчинну сіль:

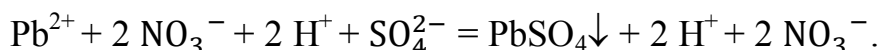


Напрямок II.

сіль (X) розчинна + кислота розчинна \rightarrow продукт сіль (Y) + кислота
поганорозчинна

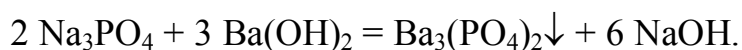


Повне йонно-молекулярне рівняння, складене з дотриманням вищенаведених правил, набуває вигляду:

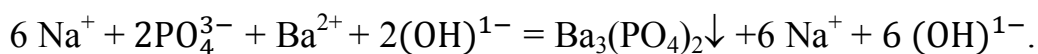


Напрямок III.

сіль (X) розчинна + розчин лугу \rightarrow осад поганорозчинної солі (Y) + луг.

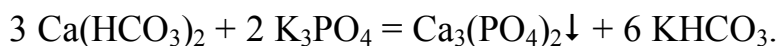


Повне йонно-молекулярне рівняння, складене з дотриманням вищенаведених правил, набуває вигляду:

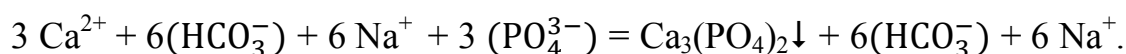


Кислі солі, як і середні, можуть у розчині брати участь в реакціях йонного обміну згідно з двома схемами:

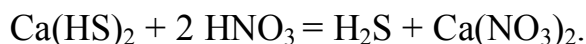
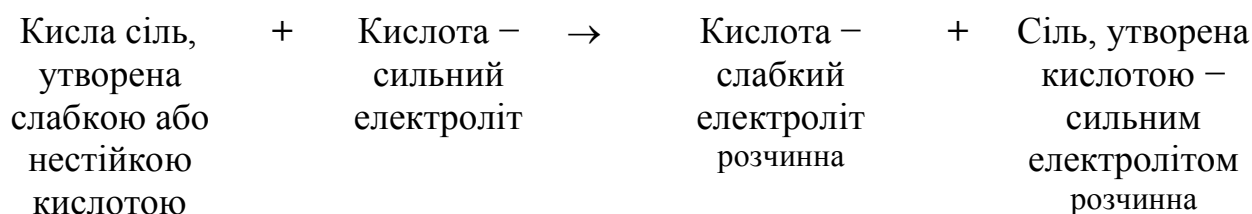
Напряв IV.



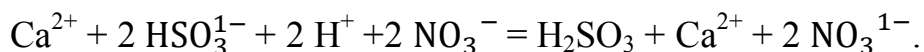
Йонно-молекулярна форма рівняння:



Напряв V.

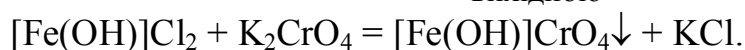
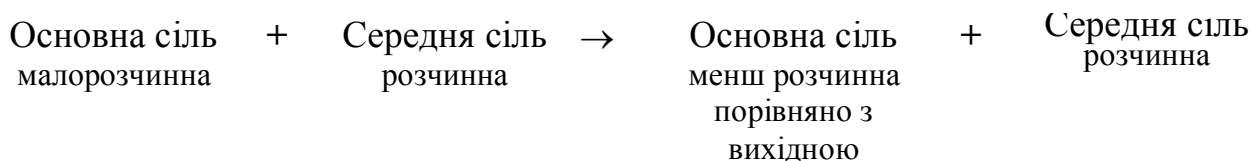


Рівняння реакції у йонно-молекулярній формі:

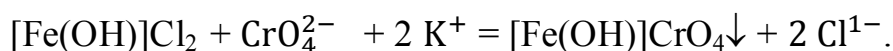


Напряв VI.

Реакції обміну за участю основних солей здійснюються під час їх взаємодії з розчинами середніх солей та лугами відповідно до схем:

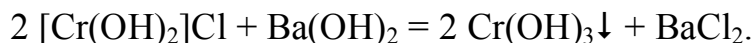


Йонно-молекулярна форма рівняння:



Напрям VII.

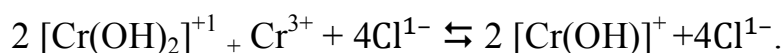
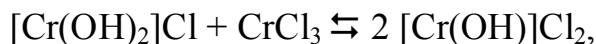
Основна сіль + Розчин лугу → Гідроксид металу + Середня сіль
малорозчинна малорозчинний розчинна



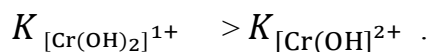
Йонно-молекулярна форма рівняння:



Реакція між основною та середньою солями, утворених тим самим катіоном металу, проходить як взаємодія обмінного типу та має завершитись утворенням основної солі, до складу якої входить менш дисоційований гідроксокатіон, ніж в складі основної солі-реагенту:

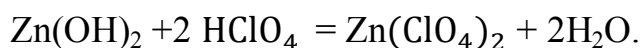
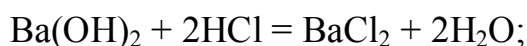


Двозарядний гідроксохром катіон є менш дисоційований порівняно з однозарядним дигідроксохром катіоном, що підтверджує порівняння відповідних констант дисоціацій:

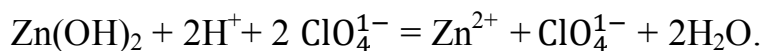
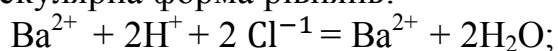


Інший тип взаємодії – реакції, під час яких відбувається взаємодія основних та кислотних гідроксидів з утворенням солей (**реакція солеутворення**).

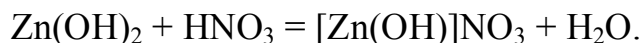
Так, основи та амфотерні гідроксиди, виявляючи основну функцію, реагують з кислотами:



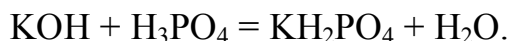
Йонно-молекулярна форма рівнянь:



Під час реакції багатокислотної основи (амфотерного гідроксиду), взятих у надлишку, з кислотами можна одержати основні солі:

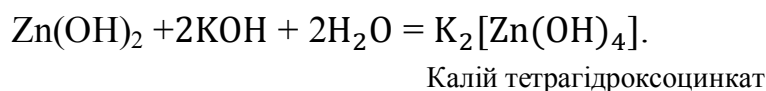


За допомогою реакції взаємодії надлишку багатоосновної кислоти з основою можна одержати кислі солі:

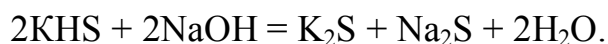


Реагуючи з розчинами лугів, амфотерні гідроксиди виявляють властивості кислот, продуктами цих реакцій є розчинні гідроксосолі.

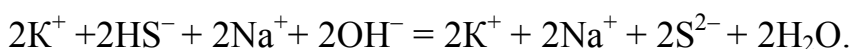
Наприклад,



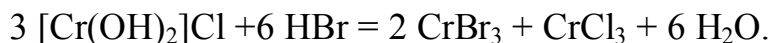
Кислі солі реагують з лугами з утворенням води та середніх солей:



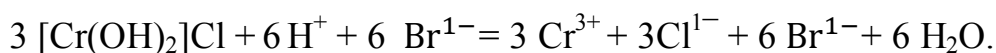
Йонно-молекулярна форма рівняння наступна:



Основні солі реагують з кислотами, з утворенням води та середніх солей:



Йонно-молекулярна форма рівняння:

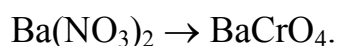
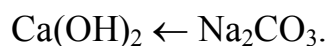
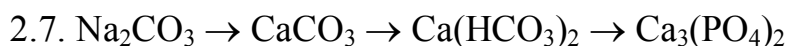
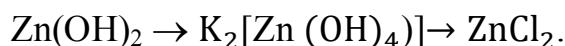
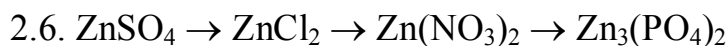
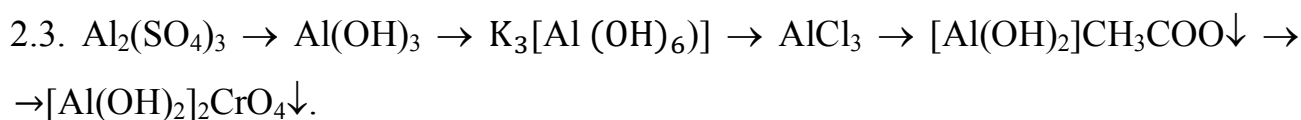
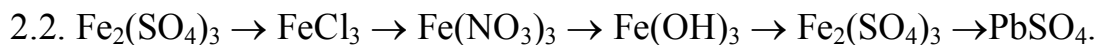
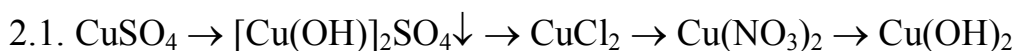


Завдання до самоконтролю

1. Чи відбудуться реакції у водному середовищі між нижче наведеними речовинами? Складіть рівняння реакцій, що відбуваються, у молекулярному та йонно-молекулярному вигляді.

- 1.1 $\text{Pb}(\text{HSO}_4)_2 + \text{K}_2\text{CrO}_4 \rightarrow$
 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{Pb}(\text{NO}_3)_2 \rightarrow$
 $[\text{Mg}(\text{OH})]\text{Cl} + \text{HClO}_4 \rightarrow$
 $\text{KHCO}_3 + \text{HCl} \rightarrow$
 $\text{Cr}(\text{OH})_2\text{Br} + \text{CrBr}_3 \rightarrow$
 $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow$
- 1.2 $\text{KHCO}_3 + \text{Ba}(\text{OH})_2 \rightarrow$
 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2 + \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \rightarrow$
 $\text{BaCO}_3 + \text{HClO}_4 \rightarrow$
 $[\text{Al}(\text{OH})_2]\text{CH}_3\text{COO} + \text{HCl} \rightarrow$
 $\text{KHSO}_4 + \text{Na}_2\text{CO}_3 \rightarrow$
 $\text{KH}_2\text{PO}_4 + \text{Ca}(\text{OH})_2 \rightarrow$
- 1.3 $\text{AgCH}_3\text{COO} + \text{K}_2\text{CO}_3 \rightarrow$
 $\text{KHSO}_3 + \text{Ba}(\text{OH})_2 \rightarrow$
 $[\text{Cu}(\text{OH})]_2\text{SO}_4 + \text{AgNO}_3 \rightarrow$
 $(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{PO}_4 + \text{Mn}(\text{CN})_2 \rightarrow$
 $\text{K}_3\text{PO}_4 + \text{KH}_2\text{PO}_4 \rightarrow$
 $\text{NH}_4\text{Cl} + \text{Ba}(\text{OH})_2 \rightarrow$
- 1.4 $\text{Ba}(\text{CH}_3\text{COO})_2 + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \rightarrow$
 $[\text{Fe}(\text{OH})_2]\text{Cl} + \text{AgNO}_3 \rightarrow$
 $\text{KHS} + \text{Pb}(\text{NO}_3)_2 \rightarrow$
 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow$
 $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{OH})_6] + \text{HNO}_3 \rightarrow$
 $\text{NH}_4\text{HS} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow$
- 1.5 $\text{NaHS} + \text{HClO} \rightarrow$
 $\text{NaClO} + \text{HCN} \rightarrow$
 $\text{K}_3\text{PO}_4 + \text{Ca}(\text{OH})_2 \rightarrow$
 $[\text{Ni}(\text{OH})]\text{Cl} + \text{H}_3\text{PO}_4 \rightarrow$
 $\text{K H}_2\text{PO}_4 + \text{MnCl}_2 \rightarrow$
 $\text{Pb}(\text{HSO}_4)_2 + \text{K}_2\text{CO}_3 \rightarrow$
- 1.6 $\text{MgCl}_2 + \text{Na}_3\text{PO}_4 \rightarrow$
 $\text{Ba}(\text{CH}_3\text{COO})_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow$
 $\text{Ca}(\text{HSO}_4)_2 + \text{Na}_3\text{PO}_4 \rightarrow$
 $\text{Pb}(\text{HSO}_4)_2 + \text{Ba}(\text{OH})_2 \rightarrow$
 $\text{K}_2[\text{Zn}(\text{OH})_4] + \text{HCl} \rightarrow$
 $[\text{Fe}(\text{OH})_2]\text{Cl} + \text{FeCl}_3 \rightarrow$
- 1.7 $\text{SbCl}_3 + \text{Na}_2\text{S} \rightarrow$
 $\text{Al}(\text{OH})\text{SO}_4 + \text{HBr} \rightarrow$
 $\text{BaCO}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 \rightarrow$
 $\text{NaNO}_2 + \text{HCN} \rightarrow$
 $\text{CuCl}_2 + \text{KHS} \rightarrow$
 $\text{Ba}(\text{ClO})_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow$
- 1.8 $\text{SnSO}_4 + \text{K}_3\text{PO}_4 \rightarrow$
 $\text{Be}(\text{ClO}_3)_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow$
 $\text{Ca}(\text{HSO}_4)_2 + \text{HCl} \rightarrow$
 $\text{CH}_3\text{COOK} + \text{HClO} \rightarrow$
 $[\text{Sb}(\text{OH})_2]_2\text{SO}_4 + \text{HCl} \rightarrow$
 $\text{Ca}(\text{HSO}_3)_2 + \text{K}_2\text{S} \rightarrow$

2. Складіть рівняння реакцій у молекулярному та йонно-молекулярному вигляді, у процесі яких відбуваються такі перетворення:



4.6. Гідроліз солей

Гідроліз солей – це обмінна взаємодія між водою та йонами солі, яка завершується утворенням малодисоційованих частинок (молекул чи йонів) і часто супроводжується зміною характеру середовища розчину.

У гідролізі беруть участь солі, утворені:

а) катіонами – залишками основ слабких електролітів, та аніонами – залишками кислот сильних електролітів (CuSO_4 , $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$, NH_4NO_3 та ін.);

б) катіонами – залишками основ сильних електролітів, та аніонами – залишками кислот слабких електролітів (K_2CO_3 , Na_3PO_4 , KCN та ін.);

в) катіонами – залишками основ слабких електролітів, та аніонами – залишками кислот слабких електролітів ($\text{NH}_4\text{CH}_3\text{COO}$, $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$).

Для опису процесу гідролізу необхідно:

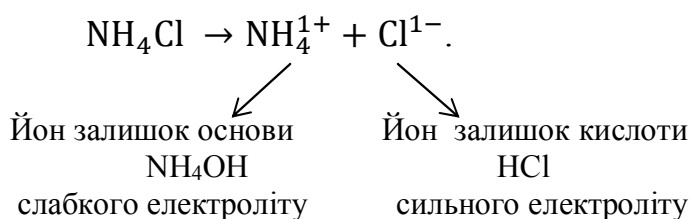
– скласти рівняння дисоціації солі;

– провести аналіз, залишками яких електролітів – основ та кислот, є наявні в розчині йони;

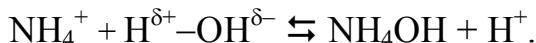
– скласти в йонно-молекулярному вигляді рівняння взаємодії йона – залишку слабого електроліту з водою, зробити висновок щодо характеру середовища водного розчину. Навести рівняння гідролізу солі у молекулярній формі.

Розглянемо на нижче приведених прикладах особливості процесу гідролітичної рівноваги за участю солей NH_4Cl , $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, KCN , $\text{Al}(\text{CH}_3\text{COO})_3$, $(\text{NH}_4)_2\text{S}$.

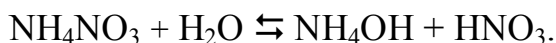
Наведемо рівняння дисоціації амоній хлориду у водному розчині та проведемо аналіз, залишками яких електролітів – основ та кислот, є наявні в розчині йони:



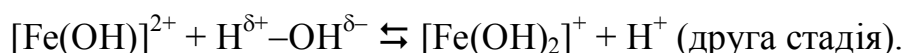
Гідроліз здійснюється за участю катіонів NH_4^+ – залишків слабого електроліту основи, внаслідок чого середовище у розчині стає кислим ($\text{pH} < 7$, $[\text{H}^+] > [\text{OH}^-]$):



Рівняння реакції гідролізу у молекулярній формі має вигляд:



Якщо сіль, наприклад ферум (III) сульфат $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, утворена йонами Fe^{3+} – залишками основи слабого електроліту $\text{Fe}(\text{OH})_3$ та йоном SO_4^{2-} – залишком кислоти сильного електроліту H_2SO_4 , то гідроліз солі відбувається за участю катіону феруму поетапно:

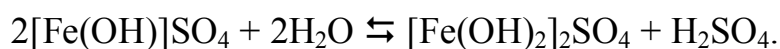


На першій стадії йон Fe^{3+} – залишок слабого електроліту основи $\text{Fe}(\text{OH})_3$, при взаємодії з водою утворює спочатку двозарядний катіон основної солі, а під час другої стадії – однозарядний гідроксокатіон. Характер середовища розчину стає кислим. Але внаслідок того, що йони $[\text{Fe}(\text{OH})]^{2+}$ є менш дисоційованим електролітом, ніж йони $[\text{Fe}(\text{OH})_2]^+$:

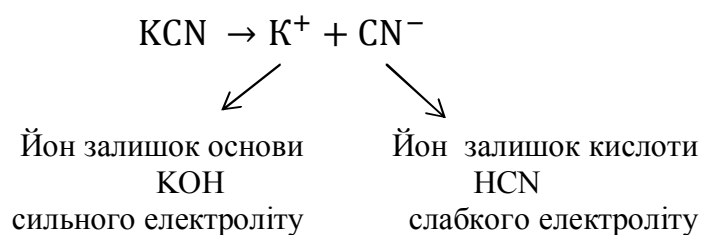
$$K_{\text{Fe}(\text{OH})^{2+}} = 1,35 \cdot 10^{-12} < K_{[\text{Fe}(\text{OH})_2]^+} = 1,82 \cdot 10^{-11},$$

гідроліз відбувається практично тільки за першою стадією.

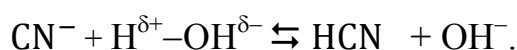
Нижче наведені рівняння першої та другої стадій гідролізу солі $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ в молекулярному вигляді:



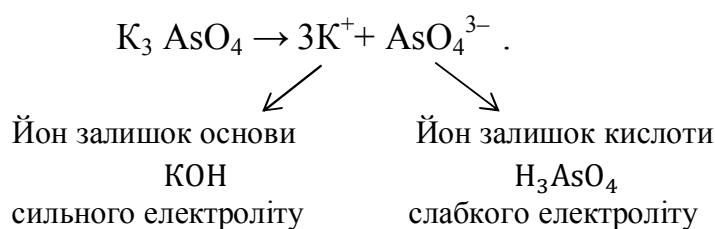
Сіль KCN дисоціює у розчині з утворенням калій та ціанід йонів:



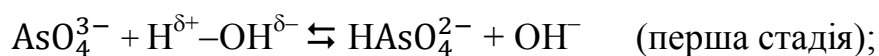
Гідроліз здійснюється за участю аніонів CN^- – залишків слабого електроліту кислоти, внаслідок чого середовище у розчині стає лужним ($\text{pH} > 7$, $[\text{H}^+] < [\text{OH}^-]$):



Сіль калій арсенат K_3AsO_4 утворена йонами – залишками основи сильного електроліту КОН та слабкої трьохосновної кислоти H_3AsO_4 , і у розчині повністю дисоціює на йони:



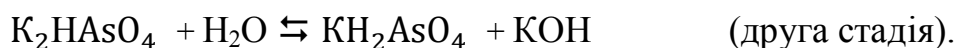
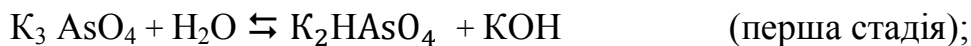
З водою взаємодіють лише йони – залишки слабого електроліту, тобто арсенат-йони AsO_4^{3-} , але ця взаємодія відбувається поетапно та практично здійснюється за двома першими стадіями:



Йони AsO_4^{3-} при взаємодії з водою утворюють спочатку двозарядний аніон HAsO_4^{2-} , а вже на другій стадії утворюється однозарядний дигідрогенарсенат-аніон $\text{H}_2\text{AsO}_4^{1-}$. Внаслідок цієї взаємодії розчин стає лужним ($\text{pH} > 7$, $[\text{OH}^-] > [\text{H}^+]$).

Більшою мірою походить гідроліз аніону за першою стадією. Це пояснюється тим, що рівновага оборотної реакції зміщується у напрямку

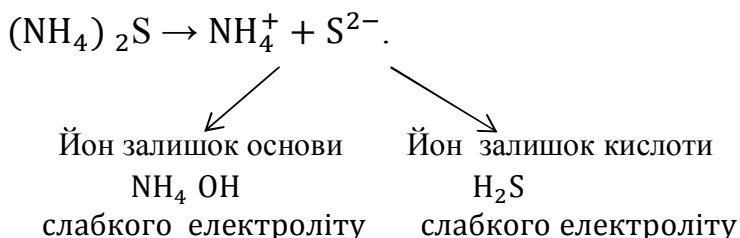
утворення двозарядного аніону HAsO_4^{2-} , який є менш дисоційованим ($K_{\text{HAsO}_4^{2-}} = 8,3 \cdot 10^{-8}$) порівняно з однозарядним йоном $\text{H}_2\text{AsO}_4^{1-}$ ($K_{\text{HAsO}_4^{1-}} = 3 \cdot 10^{-12}$).
Нижче наведені рівняння першої та другої стадій гідролізу солі K_3AsO_4 в молекулярному вигляді:



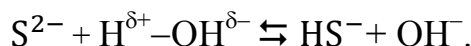
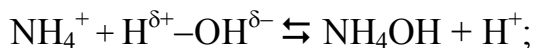
У наведених прикладах гідролітична рівновага зміщена в бік зворотної реакції, під час якої утворюються молекули води – найменш дисоційований електроліт серед усіх наявних в розчині.

Якщо в складі солі наявні катіони та аніони, які є залишками слабких електролітів основ та кислот, то гідроліз здійснюється за участю обох цих йонів. Характер середовища розчину залежить від співвідношення констант дисоціації продуктів гідролізу.

Сіль $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ у водному розчині дисоціює з утворенням амоній катіонів та сульфід аніонів. Наявні в розчині йони є залишками основи слабого електроліту NH_4OH та слабкої двоосновної сульфідної кислоти H_2S :



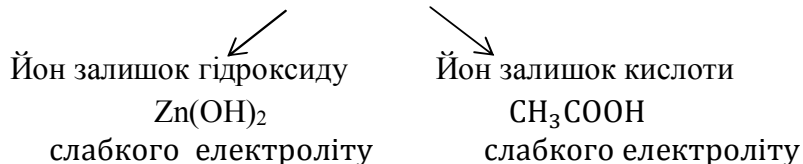
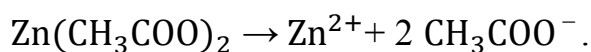
Нижче наведено процеси одночасного гідролізу катіона та аніона, причому двохзарядний аніон зазнає неповного гідролізу:



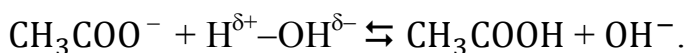
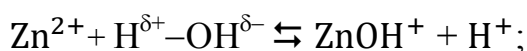
Характер середовища водного розчину є лужним тому, що константа дисоціації основи NH_4OH є більшою порівняно з константою дисоціації кислоти H_2S за другою стадією:

$$K_{\text{HS}^{1-}} = 1,3 \cdot 10^{-13} > K_{\text{NH}_4\text{OH}} = 1,8 \cdot 10^{-5}.$$

Сіль цинк ацетат $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ утворена йонами – залишками амфотерного гідроксиду слабого електроліту $\text{Zn}(\text{OH})_2$ та слабкої ацетатної кислоти CH_3COOH і у розчині повністю дисоціює на йони:



Під час гідролізу цієї солі у розчині встановлюються наступні рівноваги:

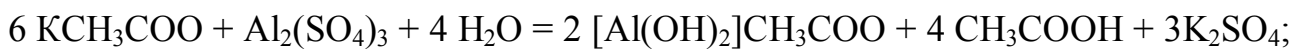


Характер середовища водного розчину є слабкокислим тому, що константа дисоціації ацетатної кислоти є більшою порівняно з константою дисоціації амфотерного гідроксиду $\text{Zn}(\text{OH})_2$ як основи за другою стадією:

$$K_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 1,75 \cdot 10^{-5} > K_{\text{ZnOH}^+} = 1,5 \cdot 10^{-9}.$$

Якщо змішують розчини солей, які зазнають гідролізу: одна – по катіону, а інша – по аніону, то утворюються неочікувані середні малорозчинні солі, а продуктами гідролізу є леткі нестійкі кислоти та малорозчинні основні солі.

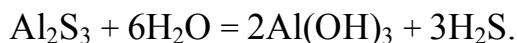
За цією схемою взаємного посилення гідролізу взаємодіють солі алюмінію, стануму, феруму, купруму, хрому з розчинами ацетатів, карбонатів, сульфідів лужних металів. Наприклад:



Повний розклад водою зазнають солі, утворені багатозарядними катіонами та аніонами, залишками слабких електролітів основ та кислот.

Внаслідок того, що продукти гідролізу гідроксид металу та кислота виходять зі сфери реакції, являючи собою нерозчинні або леткі речовини, гідроліз таких солей – процес необоротний.

Прикладом такого випадку є гідроліз сульфідів деяких трьохвалентних металів:



Солі, що утворені йонами залишками основи та кислоти сильних електролітів гідролізу не зазнають.

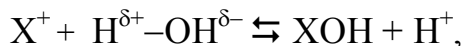
Йони таких солей нездатні зв'язуватися з йонами води H^+ та OH^- з утворенням малодисоційованих сполук. Тому, не порушується рівновага дисоціації води на йони ($\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{OH}^-$) і концентрація йонів H^+ та OH^- у розчині цих солей залишається такою ж самою, як і в чистій воді, тобто середовище буде нейтральним ($\text{pH} \approx 7$). Наприклад, не зазнають гідролізу розчини таких солей, як NaClO_4 , KCl , KNO_3 , Na_2SO_4 , CaCl_2 , $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$.

4.6.1. Кількісні характеристики процесу гідролізу

Як будь-який оборотний процес гідроліз характеризується константою рівноваги, яка одержує назву **константи гідролізу**, K_r .

Вирази K_r для випадків гідролізу за катіоном чи аніоном можуть бути записані аналогічно виразу константи рівноваги оборотного процесу. Для цього використовують значення рівноважних концентрацій йонів та молекул, що беруть участь у гідролітичній рівновазі. Концентрація води у розведених розчинах під час гідролізу є незмінною, а тому її не включають у вираз K_r .

Так, при здійсненні гідролізу катіонів – залишків слабких основ відповідно до схеми:



вираз константи гідролізу має вигляд:

$$K_r = \frac{[\text{XOH}][\text{H}^+]}{[\text{X}^+]}.$$

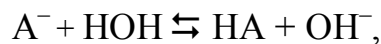
Після заміни $[H^+] = \frac{K_w}{[OH^-]}$ одержимо вираз для розрахунку чисельного

значення константи гідролізу:

$$K_r = \frac{[XOH]K_w}{[X^+][OH^-]} = \frac{K_w}{K_{XOH}}, \quad (4.6)$$

де K_{XOH} – константа дисоціації слабкої основи. Отже, більшим буде значення константи гідролізу тієї солі, до складу якої входить аніон слабкої основи, яка є менш дисоційованою.

Неважко вивести аналогічний вираз K_r для випадку гідролізу аніона солі-залишка слабкої кислоти:



$$K_r = \frac{[HA][OH^-]}{[A^-]}$$

Після заміни $[OH^-] = \frac{K_w}{[H^+]}$ одержуємо:

$$K_r = \frac{[HA]K_w}{[A^-][H^+]} = \frac{K_w}{K_{HA}}, \quad (4.7)$$

де K_{HA} – константа дисоціації слабкої кислоти. Отже, константа гідролізу солі, утвореної слабкою кислотою, буде мати тим більше значення, чим менш дисоційованою є кислота, аніон якої гідролізується.

Константа гідролізу, як і константа рівноваги, залежить від природи солі та температури, але не змінюється при зміні концентрації солі.

Одночасно з константою гідролізу K_r реакції гідролізу характеризують ще іншою величиною – ступенем гідролізу. **Ступінь гідролізу солі β** показує, яка частка солі зазнає гідролізу. Значення ступеня гідролізу знаходять з відношення концентрації солі, яка прогідролізувала, до початкової концентрації солі у розчині:

$$\beta = \frac{C_{\text{гідр.сіль}}}{C_0(\text{сіль})}.$$

Між значенням ступеня гідролізу та концентрацією солі у розчині існує співвідношення:

$$\beta = \sqrt{\frac{K_{\Gamma}}{C_0(\text{сіль})}}; \quad (4.8)$$

$$K_{\Gamma} = \frac{C\beta^2}{1 - \beta}. \quad (4.9)$$

Аналізуючи одержаний вираз для розрахунку ступеня гідролізу солей, можна зробити такий висновок: ступінь гідролізу зменшується при збільшенні концентрації солі у розчині, а під час розведення розчину – збільшується.

Враховуючи оборотність гідролізу, можна застосувати принцип Ле Шательє для зміщення гідролітичної рівноваги.

Гідроліз є процесом ендотермічним, що пов'язано зі значними витратами енергії під час поляризації та розриву зв'язку $\text{H}^{\delta+}-\text{OH}^{\delta-}$. Тому підвищення температури зміщує рівновагу у напрямку ендотермічної реакції гідролізу, що відбувається з ефектом протидії вказаному впливу; навпаки, за зниження температури зміщення рівноваги відбувається в бік реакції екзотермічної, що є зворотною до гідролізу (взаємодіє слабка кислота HR та OH^- або слабка основа RON та H^+).

При розведенні розчину зменшується концентрація солі у розчині і збільшується кількість молекул води, що припадає на один йон солі. Тому рівновага зміщується у напрямку перебігу гідролізу солі, що має ефект зменшення кількості води, внаслідок чого ступінь гідролізу солі зростає. При збільшенні концентрації солі гідроліз послаблюється.

Посилення гідролізу спостерігається, якщо зв'язувати йони, які утворюються під час гідролізу:

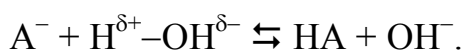
- у випадку кислого середовища (під час гідролізу солі за катіоном) йони H^+ зв'язують додаванням розчину лугу;
- у випадку лужного середовища (під час гідролізу солі за аніоном) йони OH^- зв'язують додаванням розчину кислоти.

Відповідно, послаблення гідролізу спричинює додавання у розчин солей таких самих йонів, що утворюються під час гідролітичної взаємодії: коли середовище кисле, то треба додавати ще кислоту; коли середовище лужне – потрібно додати розчин лугу.

Приклад. Константа гідролізу натрієвої солі NaA слабкої одноосновної кислоти HA становить $2,5 \cdot 10^{-8}$.

Розрахуйте: а) ступінь гідролізу солі у розчині з концентрацією $C_0(\text{NaA}) = 0,004$ моль/л; б) рОН та рН розчину солі; в) константу дисоціації кислоти HA.

Розв’язок. Оскільки сіль утворена сильною основою NaOH та слабкою кислотою HA, у гідролізі беруть участь тільки йони A^- :



а) Знаходимо ступінь гідролізу солі за виразом:

$$\beta = \sqrt{\frac{K_{\Gamma}}{C_0(\text{сіль})}};$$

$$\beta = \sqrt{\frac{2,5 \cdot 10^{-8}}{4 \cdot 10^{-3}}} = 2,5 \cdot 10^{-3}.$$

б) Виходячи з виразу ступеня гідролізу, визначаємо концентрацію йонів гідроксиду, яка співпадає з концентрацією прогідролізованої солі:

$$\beta = \frac{[OH^-]}{C_0(\text{сіль})};$$

$$[OH^-] = \beta \cdot C_0(\text{сіль}) = 2,5 \cdot 10^{-3} \cdot 4 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л} = 10^{-5} \text{ моль/л}.$$

Знаходимо значення гідроксильного та водневого показників:

$$pOH = -\lg[OH^-] = -\lg 1,0 \cdot 10^{-5} = 5,$$

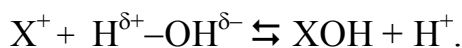
$$pH = 14 - pOH = 9.$$

в) Обчислюємо константу дисоціації кислоти HA, використавши значення константи гідролізу:

$$K_{\Gamma} = \frac{K_w}{K_{HA}} \Rightarrow K_{HA} = \frac{K_w}{K_{\Gamma}} = \frac{1 \cdot 10^{-14}}{2,5 \cdot 10^{-8}} = 4 \cdot 10^{-7}.$$

Приклад 2. Розрахуйте: а) константу гідролізу солі, утвореної слабкою однокислотною основою ХОН та хлоридною кислотою НСl; б) ступінь її гідролізу у розчині з концентрацією солі $C_0(\text{ХСl})=0,5$ моль/л; в) рН розчину солі. Константа дисоціації основи становить $K_{\text{ХОН}}=5\cdot 10^{-7}$.

Розв’язок. У гідролізі бере участь катіон солі, що є залишком основи слабого електроліту:



а) Розрахуємо значення константи гідролізу солі:

$$K_{\Gamma} = \frac{[\text{ХОН}]K_{\text{w}}}{[\text{X}^+][\text{OH}^-]} = \frac{K_{\text{w}}}{K_{\text{ХОН}}} = \frac{1\cdot 10^{-14}}{5\cdot 10^{-7}} = 2\cdot 10^{-8}.$$

б) Обчислимо ступінь гідролізу солі:

$$\beta = \sqrt{\frac{K_{\Gamma}}{C_0(\text{сіль})}} = \sqrt{\frac{2\cdot 10^{-8}}{0,5}} = 2\cdot 10^{-4}.$$

в) Виходячи з виразу ступеня гідролізу, визначаємо концентрацію іонів гідрогену, яка співпадає з концентрацією прогідролізованої солі:

$$\beta = \frac{[\text{H}^+]}{C_0(\text{сіль})} \Rightarrow [\text{H}^+] = \beta \cdot C_0(\text{ХСl}) = 2\cdot 10^{-4} \cdot 0,5 = 1\cdot 10^{-4} \text{ моль/л}.$$

Знаходимо значення рН розчину:

$$\text{pH} = -\lg[\text{H}^+] = -\lg 1\cdot 10^{-4} = 4.$$

Завдання до самоконтролю

1. Напишіть молекулярні та йонно-молекулярні рівняння гідролізу солей «А», «Б» та «В», утворених слабкими багатоосновними кислотами та багатокислотними основами (табл. 4.4). Також для солей «А» та «Б» розрахуйте: – значення K_{Γ} ; – ступінь гідролізу β та рН розчинів за вказаної концентрації солей c (моль/л). При розрахунках слід вважати, що гідроліз відбувається практично за першою стадією.

Таблиця 4.4. Вихідні дані до розрахунків

Номер завдання	Розчин солі			
	«А»	с(солі), моль/л	«Б»	«В»
1.1	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$	0,100	K_3PO_4	$(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$
1.2	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$	0,005	K_2SO_3	$(\text{NH}_4)_2\text{TeO}_3$
1.3	AlCl_3	1,000	Rb_2CO_3	$\text{Mg}(\text{NO}_2)_2$
1.4	CrCl_3	0,040	Na_2S	NH_4HCOO
1.5	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$	0,020	Na_3AsO_4	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$
1.6	Na_2CO_3	0,010	K_2Se	$\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$
1.7	Na_2SO_3	0,025	K_2SeO_3	$\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COO})_3$

2. Складіть молекулярні та йонно-молекулярні рівняння гідролізу солей, наведених у завданні вашого варіанту (табл.4.5). Для розчинів солей «Б» та «В» вкажіть, як досягти підсилення гідролізу.

За значенням рН розрахуйте молярну концентрацію, константу гідролізу K_r та ступінь гідролізу β солі у нижченаведеному розчині «А».

Таблиця 4.5. Вихідні дані до розрахунків

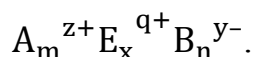
Номер завдання	«А»	рН розчину «А»	«Б»	«В»
2.1	NH_4Cl	5,62	TiCl_3	K_2Te
2.2	NH_4NO_3	6,12	K_3AsO_4	MgSO_4
2.3	KCN	11,57	$\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$	K_2TeO_4
2.4	NaCH_3COO	8,36	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$	KBrO
2.5	NH_4NO_3	5,12	CdSO_4	Na_2Se
2.6	KCN	11,1	$(\text{NH}_4)_2\text{TeO}_4$	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$
2.7	KCH_3COO	8,88	NH_4Cl	K_3AsO_4

5. ОКИСНО-ВІДНОВНІ ТА ЕЛЕКТРОХІМІЧНІ ПРОЦЕСИ

5.1. Окисно-відновні реакції. Загальна характеристика. Типи окисно-відновних реакцій

Окисно-відновна реакція (ОВР) – це реакція, що відбувається з перерозподілом чи повним переходом електронів між частинками учасниками реакції, що призводить до зміни ступеня окиснення атомів елементів.

Ступінь окиснення (с.о.) – це умовний електричний заряд, який мав би атом елемента у сполуці, за припущення, що всі зв'язки в цій сполуці – йонні. Тобто, спільні електронні пари зміщені до більш електронегативного атома. Ступінь окиснення виникає на атомах в молекулі за умови, що вона складається з одноелементних йонів, сумарний заряд яких дорівнює нулю:



Від'ємний ступінь окиснення має атом з найбільшим значенням електронегативності.

Ступінь окиснення атомів елементів у складі простих речовин молекулярної, атомарної чи металічної будови дорівнює нулю (див. табл. 5.1).

Таблиця 5.1. Ступені окиснення для простих речовин

Молекулярної будови	H_2^0, O_2^0, N_2^0
Атомарні асоціати	$(C)_x^0, (P)_x^0, (Si)_x^0$
Металічні асоціати	$(Mg)_x^0$

Сума ступенів окиснення всіх атомів в молекулі дорівнює нулю. Атом Флуору є найбільш електронегативним, тому в усіх гетеросполуках він має ступінь окиснення «-1». В гетеросполуках атоми Оксигену при з'єднанні з атомами інших елементів, окрім Флуору, мають ступінь окиснення, що дорівнює «-2» (H_2O ; CO_2 ; N_2O_3 ; H_2SO_4). Однак, у пероксидах ступінь окиснення атома Оксигену дорівнює «-1» (H_2O_2 ; $H-O-O-H$). У сполуці OF_2 атом Оксигену має ступінь окиснення «+2».

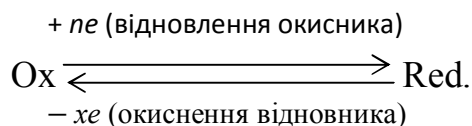
Атоми Гідрогену в гетеросполуках з атомами неметалів мають ступінь окиснення «+1» (HCN; H₂S; NH₃; CH₄). Атоми Гідрогену в сполуках з металами мають ступінь окиснення, що дорівнює «-1» (NaH; CaH₂; LiAlH₄).

Метали в сполуках мають позитивний ступінь окиснення. Метали I, II та III групи головної підгрупи Періодичної системи Д.І.Менделєєва у сполуках мають сталі позитивні ступені окиснення відповідно «+1», «+2», «+3» (див. табл. 5.2).

Таблиця 5.2. Ступені окиснення атомів металів

Сталі ступені окиснення атомів металів		
+1	+2	+3
Li, Na, K, Rb, Cs	Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Zn, Cd	Al Ga

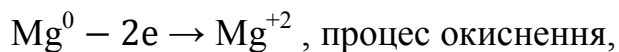
Окисно-відновна реакція можлива за умови, якщо в системі одночасно є і окисник, і відновник. Такі реакції розглядаються як єдність двох напівреакцій: процесів окиснення і відновлення:



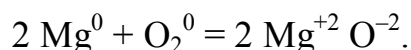
Сучасні визначення, які використовуються в електронній теорії окисно-відновних реакцій, базуються на зміні ступенів окиснення наводяться нижче:

<p>Окиснення – процес віддачі електронів, який супроводжується підвищенням ступеня окиснення</p> $X^0 - n\overset{+}{e} = X^{+n}$ <p>Відновник Окиснена форма відновника</p> <p>Речовини, що містять атоми елемента, які віддають електрони – відновники.</p>	<p>Відновлення – процес приєднання електронів, який супроводжується зниженням ступеня окиснення</p> $X^0 + n\overset{-}{e} = X^{-n}$ <p>Окисник Відновлена форма окисника</p> <p>Речовини, що містять атоми елемента, які приєднують електрони – окисники.</p>
--	---

Наприклад, атоми Магнію, виконуючи роль відновника, передають електрони окиснику – атомам Оксигену в складі молекул кисню. При цьому, в утвореному продукті взаємодії магній оксиді атоми Магнію набувають позитивного ступеня окиснення, а атоми Оксигену – негативного:



Загальний вигляд розглянутої ОВР представлено рівнянням:



Елементи у найвищому с.о. можуть тільки приймати електрони і бути окисниками. Елементи (як метали, так і неметали) у найнижчому с.о. здатні тільки віддавати електрони і бути відновниками.

Охарактеризуємо найважливіші окисники та відновники.

1. Атом Флуору виконує виключно роль окисника. Типовими окисниками також є молекулярний кисень O_2 , озон O_3 , газ хлор Cl_2 , оксигенвмісні сполуки, в яких атоми металів та неметалів мають максимальні ступені окиснення: $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$; HBrO_4 ; KMnO_4 ; HNO_3 ; NaBiO_3 ; H_2SeO_4 .

2. Речовини, які у своєму складі містять йони металів з високим ступенем окиснення (максимальним чи наближеним до нього): Hg^{+2} ; Fe^{+3} ; Tl^{+3} ; Sn^{+4} ; Ce^{+4} ; йони Гідрогену H^+ .

3. Виключно відновниками є атоми всіх металів, сполуки, які в своєму складі містять атоми неметалів з мінімальним негативним ступенем окиснення: HJ ; HBr ; KJ ; H_2S ; H_2Se ; H_2Te ; K_2S ; NH_3 ; PH_3 та сполуки гідридного типу (NaN , CaH_2 , LiAlH_4), що містять атоми Гідрогену зі ступенем окиснення «-1».

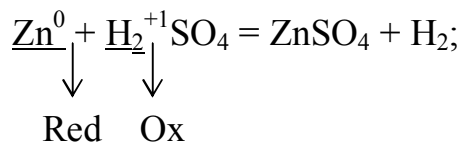
4. Типовими відновниками є прості речовини (C , H_2) та деякі йони металів з низькими ступенями окиснення (Cu^{+1} , Hg_2^{+2} , Fe^{+2} , Sn^{+2} , Cr^{+2}).

Якщо елемент входить до складу хімічної сполуки або простої речовини та має проміжний ступінь окиснення, то в залежності від хімічної природи

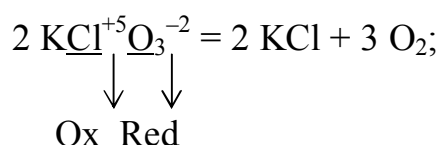
партнера в реакції він може виконувати роль, як окисника, так і відновника.

Розглядають наступні типи окисно-відновних реакцій:

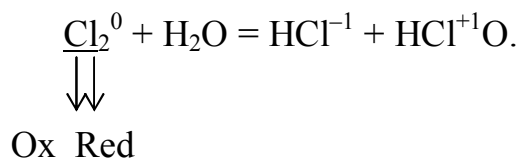
- **реакції міжмолекулярного окиснення – відновлення**, якщо атом-окисник і атом-відновник знаходяться в молекулах різних речовин:



- **реакції внутрішньомолекулярного окиснення – відновлення** здійснюються, якщо атом-окисник і атом-відновник є елементи однієї сполуки:



- **реакції диспропорціонування, або самоокиснення – самовідновлення** здійснюються коли обмін електронами відбувається між атомами одного елемента з однаковим ступенем окиснення, при цьому частина атомів знижує ступінь окиснення за рахунок іншої частини тих самих атомів, у яких ступінь окиснення підвищується:



5.1.1. Складання рівнянь окисно-відновних реакцій.

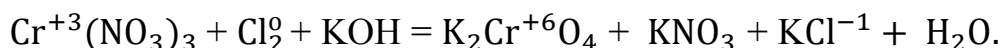
Метод електронного балансу

При складанні рівнянь окисно-відновних реакцій застосовують **метод електронного балансу**. Відповідно до цього підходу основною умовою здійснення окисно-відновної взаємодії є умова балансу: кількість електронів, які віддає відновник, має дорівнювати кількості електронів приєднаних окисником, тобто потрібно визначити найменше спільне кратне (НСК) за числом електронів, які відображені в напівреакціях окиснення та відновлення. Для знаходження коефіцієнтів, які ставляться перед молекулами окисників та

відновників для досягнення визначеного балансу, потрібно поділити НСК на кількість електронів відданих відновником та приєднаних окисником.

Розглянемо послідовність дій, яких потрібно дотримуватись при складанні окисно-відновних рівнянь. Для прикладу розглянемо реакцію, що описує взаємодію хром нітрату з хлором у лужному середовищі.

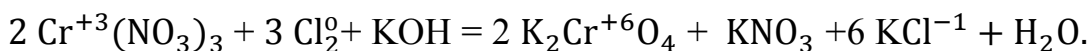
1. Встановимо, атоми яких елементів змінюють ступені окиснення та наведемо рівняння електронного балансу:



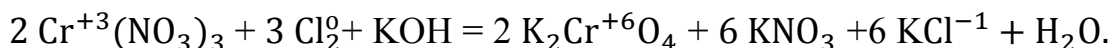
Атоми хлору знижують ступінь окиснення приєднуючи електрони, тобто Cl_2^0 є окисником. Йони хрому Cr^{+3} виконують роль відновника оскільки вони віддають електрони, окиснюючись до хромат-йонів $(\text{Cr}^{+6}\text{O}_4)^{-2}$:

	НСК	Коефіцієнти в електронному балансі
$\text{Cl}_2^0 + 2e \rightarrow 2\text{Cl}^{-1}$		3
$\text{Cr}^{+3} - 3e \rightarrow \text{Cr}^{+6}$	6	2

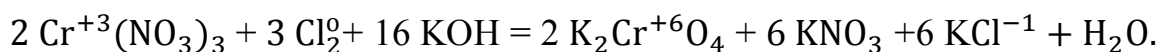
2. Зрівнюємо кількість атомів елементів, які змінили ступені окиснення:



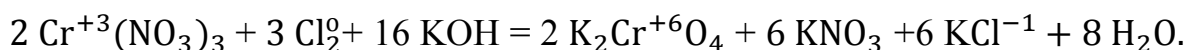
3. Зрівнюємо кількість нітрат-аніонів:



4. Зрівнюємо кількість калій катіонів K^{+1} :



5. Зрівнюємо кількість атомів гідрогену і перевіряємо баланс атомів за киснем:



Завдання до самоконтролю

1. Виходячи зі ступеня окиснення елементів, що підкреслені, та їх розташування в періодичній системі, визначте, чи можливі окисно-відновні реакції між наведеними в умові речовинами. Вкажіть у взаємодіючих речовинах атом-окисник та атом-відновник:

1.1. PbO₂ та NaNO₂; PbO₂ та KNO₃; Pb та CuCl₂.

1.2. NaBr та H₂SO₄; HBr та KBrO₃; H₂S та NaBr.

1.3. HClO та H₂S; Cl₂ та F₂; H₂SO₄ та HClO₄.

1.4. F₂ та NaBrO; KNO₂ та HBr; NH₃ та NaBr.

1.5. MnCl₂ та NaNO₃; HNO₂ та KMnO₄; CO₂ та NaNO₃.

1.6. HIO₃ та KI; I₂ та HNO₃; NaIO₄ та KNO₃.

1.7. As₂O₃ та Zn; AsH₃ та KClO₃; H₃AsO₄ та KClO₄.

2. Розставте ступені окиснення елементів в наведених рівняннях окисно-відновних реакцій. Визначте атом-окисник та атом-відновник, вкажіть тип окисно-відновної реакції. Підберіть коефіцієнти, користуючись методом електронного балансу:

2.1. а) CrO₃ + HNO₃ = Cr(NO₃)₃ + O₂ + H₂O;

б) As + NaClO + NaOH = Na₃AsO₄ + NaCl + H₂O.

2.2. а) As₂O₃ + I₂ + KOH = K₃AsO₄ + KI + H₂O;

б) HClO₄ = ClO₂ + O₂ + H₂O.

2.3. а) K₂Cr₂O₇ + NO + H₂SO₄ = Cr₂(SO₄)₃ + HNO₃ + K₂SO₄ + H₂O;

б) P + NaOH + H₂O = PH₃ + NaH₂PO₂.

2.4. а) Ag₂CO₃ = Ag + CO₂ + O₂;

б) H₂SO₄ + KI = H₂S + I₂ + K₂SO₄ + H₂O.

2.5. а) FeCl₂ + KMnO₄ + HCl = FeCl₃ + KCl + MnCl₂ + H₂O;

б) H₅IO₆ = I₂O₅ + O₂ + H₂O.

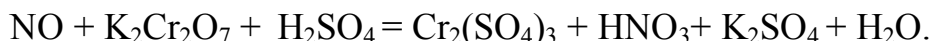
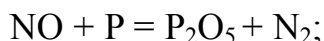
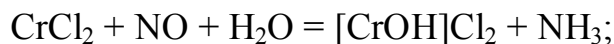
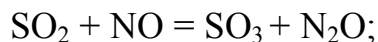
2.6. а) H₃PO₃ = PH₃ + H₃PO₄;

б) SO₂ + NaIO₃ + H₂O = H₂SO₄ + I₂ + Na₂SO₄.

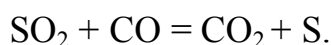
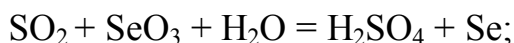
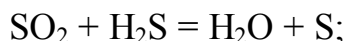
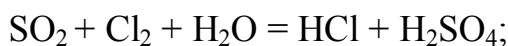
2.7. а) S + KOH = K₂SO₃ + K₂S + H₂O;



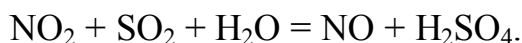
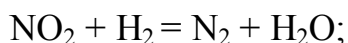
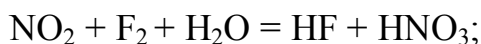
3. Розставте ступені окиснення елементів в наведених рівняннях окисно-відновних реакцій. Доберіть коефіцієнти, користуючись методом електронного балансу. Вкажіть реакції, в яких Нітроген (II) оксид виконує роль відновника:



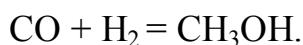
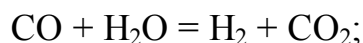
4. Розставте ступені окиснення елементів в наведених рівняннях окисно-відновних реакцій. Доберіть коефіцієнти, користуючись методом електронного балансу. Вкажіть реакції, в яких Сульфур (IV) оксид виконує роль окисника:



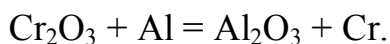
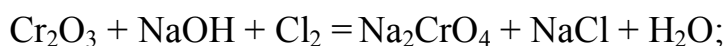
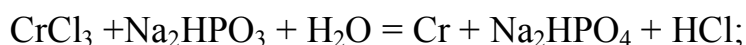
5. Розставте ступені окиснення елементів в наведених рівняннях окисно-відновних реакцій. Доберіть коефіцієнти, користуючись методом електронного балансу. Поясніть, в яких з наведених рівнянь сполуки Нітрогену, що мають проміжний ступінь окиснення, виконують роль відновника, а в якій реакції виявляється їх здатність до диспропорціонування:



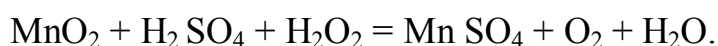
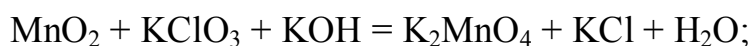
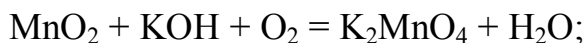
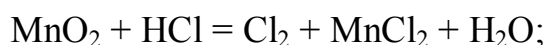
6. Розставте ступені окиснення елементів в наведених рівняннях окисно-відновних реакцій. Доберіть коефіцієнти, користуючись методом електронного балансу. Поясніть, в яких з наведених рівнянь Карбон (II) оксид виконує роль окисника, а в якій виявляє здатність до диспропорціонування:



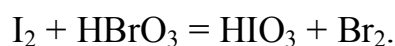
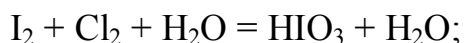
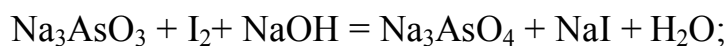
7. Розставте ступені окиснення елементів в наведених рівняннях окисно-відновних реакцій. Доберіть коефіцієнти, користуючись методом електронного балансу. Поясніть, в яких з наведених рівнянь сполуки Хрому, що мають проміжний ступінь окиснення виконують роль відновника, а в яких – окисника:



8. Розставте ступені окиснення елементів в наведених рівняннях окисно-відновних реакцій. Доберіть коефіцієнти, користуючись методом електронного балансу. Поясніть, в яких з наведених рівнянь Манган (IV) оксид виконує роль окисника, а в яких – відновника:



9. Розставте ступені окиснення елементів в наведених рівняннях окисно-відновних реакцій. Доберіть коефіцієнти, користуючись методом електронного балансу. Поясніть, в яких з наведених рівнянь йод виконує роль окисника, а в яких – відновника:



5.2. Електрохімічні процеси

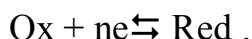
5.2.1. Електродні рівноваги. Типи електродів. Виникнення електродного потенціалу.

До електрохімічних реакцій відносять гетерогенні процеси, які характеризуються перенесенням носіїв заряду (електронів та йонів) через межу поділу фаз металічний провідник/розчин або розтоп електроліта. Перетворення такого типу одержують назву електродних процесів. Рівняння оборотної електродної реакції наводять однотипно у напрямку відновлення окисника відповідно до стандартів електрохімії.

Електрод – гетерогенна система, що складається з двох контактуючих фаз:

- кристалічна фаза, яка є за природою металом (провідність першого роду - електронна);
- рідка фаза, яка є розчином чи розплавом електроліта (провідність другого роду – йонна).

На поверхні кожного електрода здійснюється оборотна окисно-відновна реакція. У цій реакції приймає участь електроліт, а іноді і матеріал електрода:



В залежності від природи учасників електродної реакції розрізняють металічні, газові та окисно-відновні (Red-Ox) електроди.

Металічний електрод 1-роду являє собою пластину металу занурену у водний розчин своєї солі (рис. 5.1, а). Умовне позначення металічних електродів $\text{Me}|\text{Me}^{n+}$ відображає присутність у різних фазах учасників електродної рівноваги – атомів металу та йонів.

Під час занурення металу у розчин солі між поверхнею металу і розчином буде здійснюватись обмінна взаємодія. Кристалічна гратка металу містить катіони – атоми металу та делокалізовані валентні електрони. Якщо розглянути

поведінку активного металу, якому властива схильність до окиснення, то при зануренні у розчин полярні молекули води спричинюватимуть розчинення поверхневих шарів кристалічної ґратки металів (це енерговитратний процес $\Delta H_{\text{руйн ґратки}} > 0$), при цьому у розчин переходять гідратовані йони металу.

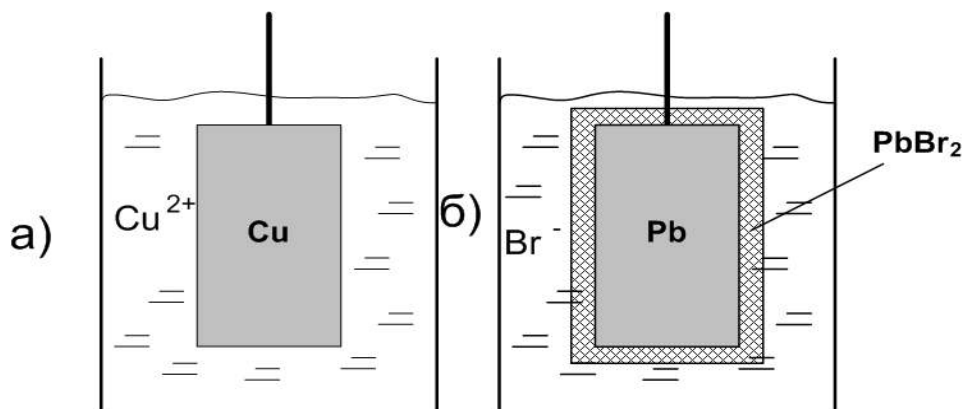
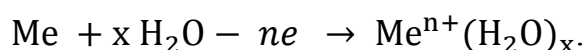


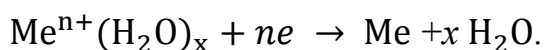
Рис. 5.1. Схематичне зображення металічного електроду: а) першого роду; б) другого роду

Потрібно зазначити, що завдяки гідратації ($\Delta H_{\text{гідр.}} < 0$, процес з виділенням енергії) перехід йонів у розчин стає енергетично вигідним, оскільки енергія зв'язку катіона у кристалічній ґратці є меншою порівняно з енергією гідратації катіонів металу:



Описана взаємодія спричинює порушення початкової електронейтральності металу та розчину: поверхня металу заряджається негативно, оскільки на ній утворюється надлишок електронів, а шар електроліту біля неї – позитивно.

Одночасно з процесом йонізації здійснюється зворотний процес – відновлення катіонів з втратою гідратної оболонки та кристалізацією металу:



З часом ускладнюється вихід катіонів металу з поверхні електроду, яка має надлишок електронів внаслідок дії сил електростатичного притягання. Ці ж сили сприяють здійсненню зворотного процесу переходу катіону металу з

втратою гідратної оболонки з розчину в метал. Нарешті, в момент, коли швидкості процесів йонізації та осадження стають однаковими, а концентрація йонів у розчині стає сталою, досягається стан електродної рівноваги:

$$\vec{U}_{\text{окисн.}} = \vec{U}_{\text{віднов.}}$$

Для деяких малоактивних металів, для яких енергетичні витрати на вихід катіона металу з кристалічної ґратки є меншими порівняно з енергією гідратації, більш термодинамічно ймовірним є процес відновлення гідратованих йонів металу та осадження металу на поверхні електроду. В цьому випадку поверхня металу заряджається позитивно, а біля неї утримується шар йонів з негативним зарядом.

В момент встановлення електродної рівноваги на межі поверхні метал – електроліт виникає **подвійний електричний шар (ПЕШ)** – впорядковане розміщення зарядів поверхневого шару металу та йонів з протилежним знаком заряду у розчині (рис. 5.2):

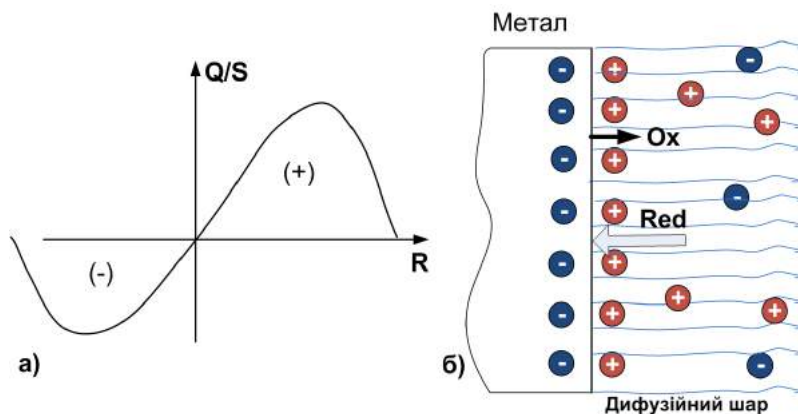
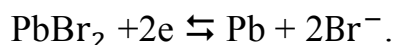


Рис.5.2. а) Розподіл заряду; б) схематичне зображення виникнення подвійного електричного шару у випадку активного металу

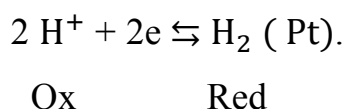
Металічні електроди другого роду – металева пластина вкрита шаром своєї нерозчинної солі занурена у розчин солі іншого металу, що має такий самий кислотний залишок, як і нерозчинна сіль. На рис. 5.1, б представлено схему бромідсвинцевого електроду. Ступінь окиснення змінює метал, а через межу поділу фаз переміщується йон кислотного залишку. Рівняння електродного перетворення, яке здійснюється, має вигляд:



Газові електроди виготовляють з благородних (індиферентних) металів Pt, Au. Такі метали здатні активно адсорбувати на своїй поверхні газ, зокрема, водень або кисень.

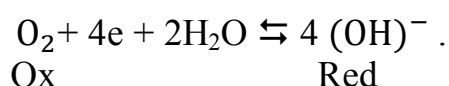
Якщо губчасту платинову пластинку занурити у розчин кислоти та продувати через розчин струм водню, то такий електрод має назву **водневого** (рис. 5.3, а).

Виникнення потенціалу на такому електроді зумовлене встановленням рівноваги між катіонами гідрогену H^+ у розчині та молекулами газу H_2 , адсорбованими на кристалічній поверхні Pt:



Умовне позначення водневого електроду $\text{Pt}, \text{H}_2^0 | \text{H}^+$ відображає присутність у різних фазах учасників електродної рівноваги: відновника - молекул водню, адсорбованих на поверхні платини та окисника - йонів H^+ , у розчині.

Аналогічно створюють **кисневий електрод**, якщо платинову пластинку занурити у розчин лугу, через який пропускають газ кисень (рис. 5.3, б), то на електроді встановлюється рівновага:



Умовне позначення кисневого електроду $\text{Pt}, \text{O}_2^0 | (\text{OH})^-$ відображає присутність у різних фазах учасників електродної рівноваги: окисника - молекул кисню, адсорбованих на поверхні платини та відновника - йонів OH^- у розчині.

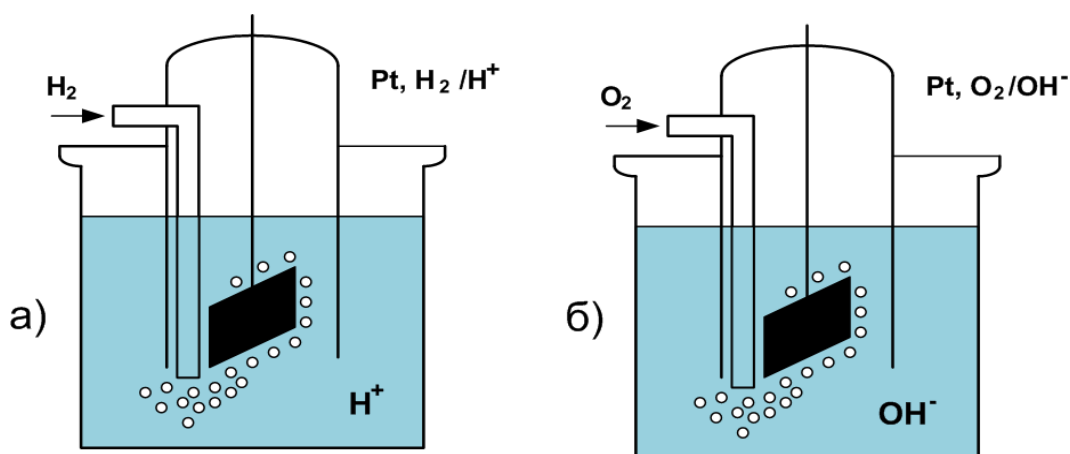
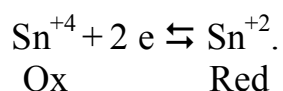


Рис.5.3. а) Схема водневого електрода; б) схема кисневого електрода

З благородних металів можна створити **окисно-відновні електроди**. В цьому випадку платинова пластинка контактує з розчином, в складі якого є іони чи молекули, що містять один і той самий елемент з різним ступенем окиснення. Характерними для окисно-відновних електродів є наступні перетворення:



Наприклад, якщо розчинити у воді солі стануму з різним зарядом йону металу та занурити в розчин платинову пластинку, то благородний метал стає посередником при обміні електронами йона окисника Sn^{4+} з йоном відновника Sn^{2+} . Платина є каталізатором процесу десольватації йонів. Сольватна оболонка йонів та молекул у розчині заважає обміну електронами, а біля поверхні благородного металу обмін електронами між окисником та відновником полегшується:

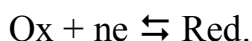


Умовне позначення окисно-відновного електроду

$\text{Pt}|\text{Sn}^{4+}, \text{Sn}^{2+}$ відображає присутність йонів окисника та відновника у розчині та кристалічної струмопровідної поверхні платинової пластинки.

5.2.2. Вимірювання стандартних електродних потенціалів. Гальванічний елемент та електродні перетворення

В усіх електродних системах на межі контактуючих різнорідних фаз у ПЕШ виникає різниця потенціалів, яку називають **електродний потенціал**. Електродний потенціал – це величина, яка характеризує гетерогенну рівновагу, яка встановлюється під час обміну електронами окисника та відновника на гетерогенній поверхні електрода:



Значення електродних потенціалів залежить від природи електрода та розчинника, температури розчину, від концентрації окисненої та відновленої форм. Абсолютні значення потенціалів електродів виміряти неможливо. За міжнародною домовленістю 1953 року виміряли за стандартних умов ($T^0=298\text{K}$, концентрації $[\text{Ox}] = [\text{Red}] = 1$ моль/л) стандартний потенціал $\varphi_{\text{Ox,Red/Pt}}^0$ кожного досліджуваного електрода відносно нульового потенціалу на еталонному електроді [4].

Еталонним електродом, відносно якого визначаються стандартні потенціали всіх інших електродів обрано **стандартний водневий електрод (СВЕ)**. За стандартних умов, коли за $T^0 = 298\text{ K}$ платина знаходиться у розчині сульфатної кислоти з концентрацією йонів гідрогену $[\text{H}^+] = 1$ моль/л і через електроліт пропускають струм газу водню, який адсорбується на платині (парціальний тиск газу водню над розчином дорівнює 1 атм), потенціал стандартного водневого електрода за стандартних умов умовно вважають рівним нулю, $\varphi_{\text{СВЕ}}^0 = 0$.

Для вимірювання стандартних потенціалів інших електродів складають гальванічний елемент з стандартного водневого електрода та досліджуваного електрода. Значення стандартного електродного потенціалу чисельно співпадає зі значенням стандартної електрорушійної сили, яка виникає в гальванічному елементі, складеному з досліджуваного електрода та СВЕ.

Гальванічний елемент (ГЕ) – це пристрій, в якому хімічна енергія окисно-відновлюваної реакції одностадійно перетворюється в хімічну. Основними складовими компонентами гальванічного елемента є зовнішній та внутрішній ланцюг (рис.5.4).

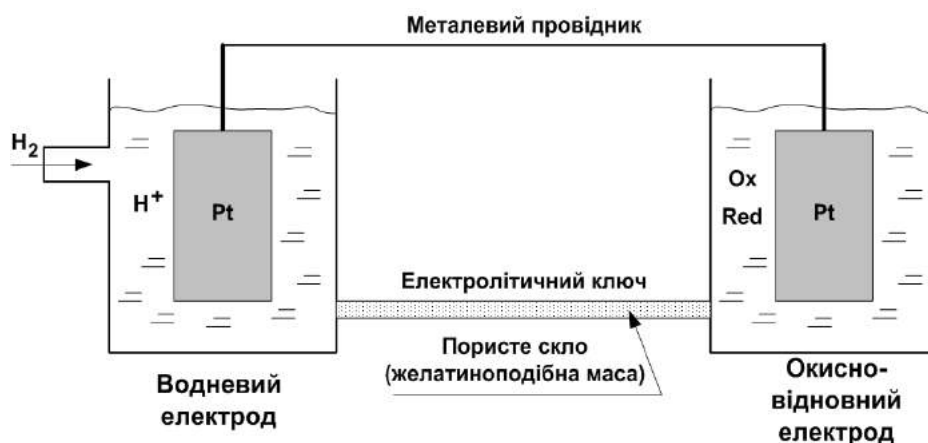


Рис.5.4. Схематичне зображення гальванічного елемента

Зовнішній ланцюг – це металічний провідник, що з'єднує електроди, по якому здійснюється перенос електронів між електродами.

Внутрішній ланцюг – це два електроди, що є струмопровідними поверхнями, через які частинки (окисник та відновник), що знаходяться в розчинах різних електролітів, обмінюються електронами, та електролітичний ключ (керамічна або скляна пориста перегородка, насичена розчином солі). Завдяки наявності електролітичного ключа розчини електролітів двох електродів не змішуються, але, водночас, між ними може здійснюватись перенос заряду під час руху йонів солей.

В стані рівноваги (до з'єднання електродів) на кожному електроді накопичується різна кількість електронів (через різну активність окисників). Електронів буде більше там, де знаходиться слабший окисник. Електрод з більшою поверхневою густиною електронного заряду має менше значення електродного потенціалу, а електрод, на якому виникає дефіцит електронів

внаслідок наявності більш сильного окисника, характеризується більшим алгебраїчним значенням потенціалу.

При з'єднанні електродів зовнішнім ланцюгом електрони переходять від відновника, електрода з меншим потенціалом, до окисника, електрода з більшим потенціалом. Відповідно, на електроді з меншим потенціалом здійснюється процес окиснення, а в схемі ГЕ він одержав назву «анод», а на електроді з більшим потенціалом, що одержав назву «катод», здійснюється процес відновлення.

Приклад. Скласти схеми ГЕ, за допомогою яких можна визначити значення стандартних потенціалів наведених електродів, записати електродні процеси та рівняння струмоутворюючої реакції. Як з'явилися величини φ^0 в таблиці стандартних електродних потенціалів?

$$\text{а) } \varphi_{\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}}^0 = -0,71 \text{ В; б) } \varphi_{\text{Ag,AgCl/Cl}^-}^0 = 0,22 \text{ В.}$$

Роз'вязок.

а) $\text{Cr}^{3+} | \text{Cr}^0$ – металічний електрод 1-го роду, є анодом по відношенню до СВЕ, ${}^{\text{К}}\varphi_{\text{H}^+/\text{H}_2, \text{Pt}}^0 > {}^{\text{А}}\varphi_{\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}}^0$.

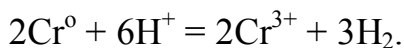
Схема ГЕ: $\text{А: Cr}^0 | \text{Cr}^{3+} || \text{H}^+ | \text{H}_2, \text{Pt} : \text{К.}$

Електродні процеси:

А: $\text{Cr}^0 - 3\bar{\text{e}} = \text{Cr}^{3+}$ (окиснення, віддавання електронів);

К: $2\text{H}^+ + 2\bar{\text{e}} \rightarrow \text{H}_2^0$ (відновлення, приєднання електронів).

Струмоутворююча реакція:



Струмоутворююча реакція – це процеси окиснення та відновлення, що відбуваються на просторово розділених електродах, здійснення яких супроводжується напрямленим переміщенням електронів у зовнішньому ланцюгу ГЕ:

$$E^0 = {}^{\text{К}}\varphi_{\text{H}^+/\text{H}_2, \text{Pt}}^0 - {}^{\text{А}}\varphi_{\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}}^0 = 0 - (-0,71) = 0,71 \text{ В.}$$

$$\varphi_{\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^0}^0 = -E^0 < 0.$$

Знак «−» стандартного потенціалу вказує, що окисник металічного електрода першого роду, йон Cr^{+3} , слабший за йон H^+ на СВЕ.

б) $\text{Ag}, \text{AgCl} | \text{Cl}^-$ – металічний електрод 2-го роду, є катодом по відношенню до СВЕ, ${}^{\text{K}}\varphi_{\text{H}^+/\text{H}_2, \text{Pt}}^0 = 0 \text{ В} < {}^{\text{K}}\varphi_{\text{Ag}, \text{AgCl}/\text{Cl}^-}^0 = 0,22 \text{ В}$.

Схема ГЕ: А: $\text{Pt}, \text{H}_2 | \text{H}^+ || \text{Cl}^- | \text{AgCl}, \text{Ag} : \text{К}$.

Електродні процеси:

А: $\text{H}_2^0 - 2\bar{e} \rightarrow 2\text{H}^+$ (окиснення, віддавання електронів);

К: $\text{Ag}^+ \text{Cl}^- + \bar{e} \rightarrow \text{Ag}^0 + \text{Cl}^-$ (відновлення, приєднання електронів).

Струмоутворююча реакція: Cl^-



$$E^0 = {}^{\text{K}}\varphi_{\text{Ag}, \text{AgCl}/\text{Cl}^-}^0 - {}^{\text{А}}\varphi_{\text{H}^+/\text{H}_2, \text{Pt}}^0 = 0,22 \text{ В};$$

$${}^{\text{K}}\varphi_{\text{Ag}, \text{AgCl}/\text{Cl}^-}^0 = E^0 = 0,22 \text{ В} > 0$$

Знак «+» стандартного потенціалу вказує, що окисник металічного електрода другого роду, йон Ag^+ , сильніший за йон H^+ на СВЕ.

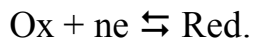
За допомогою стандартних електродних потенціалів визначають певні закономірності, які відбуваються в гальванічному елементі під час його роботи:

– чим більша різниця потенціалів катода і анода системи, тим краще працює ГЕ як джерело струму;

– окисник електродної системи з більшим значенням потенціалу (φ^0) буде окиснювати відновника електродної системи з меншим значенням потенціалу; в гальванічному елементі катодом є електрод з більшим значенням потенціалу.

5.2.3. Визначення напрямку проходження окисно-відновних перетворень

За допомогою електрохімічних уявлень з використанням значень стандартних потенціалів відповідних електродів, які характеризують гетерогенну рівновагу, під час якої здійснюють обмін електронами окисник та відновник відповідно до схеми:

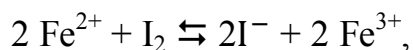


можна обґрунтувати висновок щодо кількісної характеристики виявлення учасниками електродної системи окиснювальної дії (для окисненої форми) та відновлювальної дії (для відновленої форми).

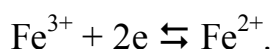
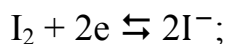
Використовуючи кореляцію, згідно якої – більш сильний окисник є присутнім на електродній системі, електродний потенціал якої характеризується більшим значенням потенціалу, а, відповідно – властивості відновника будуть яскравіше виявлятися на електродній системі, для якої характерне менше значення електродного потенціалу, можна скласти висновок про окисно-відновну реакцію, як таку, що є струмоутворюючою під час роботи гальванічного елементу.

Більш сильний окисник електрода з більшим потенціалом (катод) буде окиснювати відновник електрода з меншим потенціалом (анод). При цьому довільний перехід електронів з аноду на катод здійснюється завдяки наявній електрорушійній силі гальванічного елемента ($E^0 > 0$).

Так, для визначення напрямку проходження процесу:



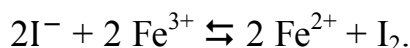
потрібно записати реакції відновлення двох альтернативних окисників – молекул I_2 та йонів Fe^{3+} :



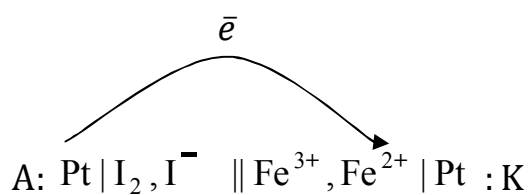
Порівнюючи стандартні потенціали двох окисно-відновних електродів можна зрозуміти, що йон Fe^{3+} є більш сильним окисником ніж йод:

$$\varphi_{\text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+} / \text{Pt}}^0 = 0,77 \text{ В} > \varphi_{\text{I}_2, \text{I}^- / \text{Pt}}^0 = 0,53 \text{ В}.$$

Тому, йони Fe^{3+} окиснюють аніони I^- , але окиснення йонів Fe^{2+} молекулами I_2 є неможливим. Отже, довільно здійснюваною є реакція, яка проходить у напрямку зворотньому до наведеного (зправа наліво):



Складемо схему гальванічного елементу, в якому окисник Fe^{3+} відновлюється на катоді, а на аноді відбувається окиснення відновника – аніонів I^- , відповідно електрони переміщуються з аноду на катод.



Розрахунок стандартної ЕРС підтверджує довільне здійснення процесу, оскільки маємо її характерне додатне значення:

$$E^0 = \varphi_{\text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+} / \text{Pt}}^0 - \varphi_{\text{I}_2, \text{I}^- / \text{Pt}}^0 = 0,77 - 0,53 = 0,24 \text{ В} > 0 \text{ (реакція відбувається довільно)}.$$

5.2.4. Розрахунок стандартних ЕРС гальванічних елементів за зміною енергії Гіббса під час проходження струмоутворюючої реакції

Під час функціонування гальванічного елемента виконується корисна робота A^* , яка полягає в переміщенні електричного заряду (q) під дією різниці потенціалів між електродами (E^0):

$$A^* = q \cdot F = 1,6 \cdot 10^{-19} (\text{Кл}) \cdot 6,02 \cdot 10^{23} (1/\text{моль}) \cdot Z \cdot E^0 = F \cdot Z \cdot E^0,$$

де Z – найменше спільне кратне за числом моль електронів для катодної та анодної реакцій, F – стала Фарадея (заряд одного молю електронів), $F = 96500 \text{ Кл/моль} = 96,5 \text{ кКл/моль}$.

За ізобарно-ізотермічних умов виконана корисна електрична робота у гальванічному елементі може бути оцінена за зміною енергії Гіббса при здійсненні окисно-відновної реакції:

$$A^* (\text{кДж}) = - \Delta G_{\text{струмоутв. реакц}}^0,$$

$$\text{де } \Delta G_{\text{струмоутв. реакц}}^0 = \sum i \Delta G_{\text{прод}}^0 - \sum j \Delta G_{\text{реак}}^0.$$

Поєднуючи термодинамічний та електрохімічний способи вираження виконаної корисної роботи, одержуємо наступне рівняння:

$$- \Delta G_{\text{струмоутв. реакц}}^0 = 96,5 \cdot Z \cdot E^0. \quad (5.1)$$

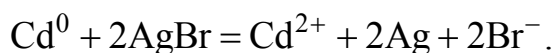
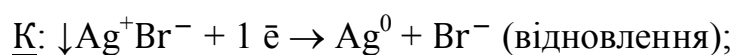
Використовуючи рівняння (5.1) стандартна електрорушійна сила гальванічного елемента може бути обчислена відповідно:

$$E^0 = \frac{- \Delta G_{\text{струмоутв. реакц}}^0}{96,5 \cdot Z}. \quad (5.2)$$

Приклад. Для гальванічного елемента, схема якого наведена нижче, записати рівняння електродних процесів та окисно-відновної струмоутворюючої реакції. Використовуючи розрахунок зміни енергії Гіббса струмоутворюючої реакції, обчислити значення стандартної електрорушійної сили ГЕ. Розрахувати значення стандартного потенціалу катода, якщо потенціал анода залишається стандартним:



Запишемо рівняння електродних процесів та струмоутворюючої реакції:



Розрахуємо зміну стандартної енергії Гіббса струмоутворюючої реакції та стандартну ЕРС гальванічного елемента, використовуючи значення

стандартних енергій Гіббса утворення йонів та молекул учасників ОВР представлені в табл. 5.3.

Таблиця 5.3.

Частинка(X)	Cd^0	AgBr	Cd^{+2}	Ag^0	Br^-
$\Delta G^0(\text{X})$ кДж/моль	0	- 95,4	- 77,4	0	- 103

$$\begin{aligned}\Delta G_{\text{струмоутв. реакц.}}^0 &= \Delta G^0(\text{Cd}^{2+}) + 2 \Delta G^0(\text{Ag}^0) + 2 \Delta G^0(\text{Br}^-) - 2 \Delta G^0(\text{AgBr}) - \Delta G^0(\text{Cd}^0) = \\ &= - 77,4 + 2(0) + 2(- 103) - 2(- 95,4) - 0 = - 92,6 \text{ кДж.}\end{aligned}$$

Найменше спільне кратне Z за числом моль електронів для катодної та анодної реакцій в описаному електронному балансі, дорівнює 2, тому із рівняння (5.3) отримаємо:

$$E^0 = \frac{-\Delta G_{\text{струмоутв. реакц.}}^0}{F \cdot Z} = \frac{-(-92,6) \text{ кДж}}{96,5 \text{ кДж/В} \cdot \text{моль} \cdot 2 \text{ моль}} = 0,482 \text{ В.}$$

Маючи значення E^0 та величину стандартного потенціалу кадмієвого електрода (анод), можна знайти значення стандартного потенціалу електрода – катода у наведеному гальванічному елементі:

$$E^0 = 0,482 \text{ В, } {}^A\varphi_{\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}}^0 = - 0,4 \text{ В;}$$

$$E^0 = 0,482 \text{ В} = {}^K\varphi_{\text{Ag,AgBr}/\text{Br}^-}^0 - {}^A\varphi_{\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}}^0 ;$$

$${}^K\varphi_{\text{Ag,AgBr}/\text{Br}^-}^0 = E^0 + {}^A\varphi_{\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}}^0 = 0,482 + (-0,4) = 0,082 \text{ В.}$$

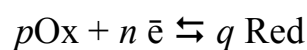
5.2.5. Розрахунок потенціалів електродів за нестандартних умов.

Рівняння Нернста

Електродні потенціали залежать від температури, природи розчинника, концентрацій частинок – учасників електродної реакції, а для газових електродів ще й від парціального тиску газу над розчином електроліту.

Електродний потенціал електродної системи, яка перебуває за нестандартних умов, можна розрахувати за рівнянням Нернста.

Для **окисно-відновних електродів** під час встановлення рівноваги



рівняння Нернста для розрахунку потенціалу має такий вигляд:

$$\varphi_{\text{Ox,Red/Pt}}^* = \varphi_{\text{Ox,Red/Pt}}^0 + \frac{RT}{nF} \lg \frac{[\text{Ox}]^p}{[\text{Red}]^q}, \quad (5.3)$$

де $\varphi_{\text{Pt|Ox,Red}}^0$ – стандартний потенціал електрода, в вольтах; R – універсальна газова стала, що дорівнює 8,31 Дж/(К·моль); F – стала Фарадея, що дорівнює 96500 Кл/моль; [Ox], [Red] – молярні концентрації окисненої та відновленої форм учасників електродної реакції; n – число моль електронів, що беруть участь в процесі окиснення або відновлення.

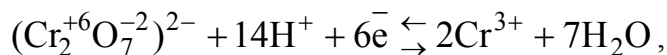
Електрохімічні розрахунки проводять за стандартної температури ($T = 298\text{K}$) та переходять до десяткових логарифмів (застосовуючи співвідношення $2,3 \cdot \lg(x) = \ln(x)$). Підставивши у рівняння Нернста значення констант T, R та F одержують загальний вигляд цього рівняння для розрахунку потенціалів окисно-відновних електродів:

$$\varphi_{\text{Ox,Red/Pt}}^* = \varphi_{\text{Ox,Red/Pt}}^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{[\text{Ox}]^p}{[\text{Red}]^q}. \quad (5.4)$$

Якщо, як приклад, розглянути розрахунок потенціалу окисно-відновного електрода $\text{Pt|Cr}^{3+}, \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}, \text{H}^+$, то необхідно врахувати його залежність, як від

концентрацій йонів солей Cr^{3+} – відновленої форми, $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ – окисненої форми, так і від концентрації йону H^+ .

Відповідно до рівняння рівноважного електродного процесу:



потенціал окисно-відновного електрода визначається за рівнянням:

$$\varphi_{\text{Pt}|\text{Cr}^{3+}, \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}}^x = \varphi_{\text{Pt}|\text{Cr}^{3+}, \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}}^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] \cdot [\text{H}^+]^{14}}{[\text{Cr}^{3+}]^2}.$$

За умови, що концентрації йонів солей становлять 1 моль/л ($[\text{Cr}^{3+}] = [\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] = 1$ моль/л), концентрація йонів $[\text{H}^+] = 10^{-4}$ моль/л, стандартний потенціал редокс-електрода дорівнює $\varphi_{\text{Pt}|\text{Cr}^{3+}, \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}}^0 = 1,33$ В, а число моль електронів, які приймають участь в ОВР дорівнює 6, то значення електродного потенціалу становить:

$$\begin{aligned} \varphi_{\text{Pt}|\text{Cr}^{3+}, \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}}^0 &= 1,33 + \frac{0,059}{6} \lg \frac{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}]}{[\text{Cr}^{+3}]^2} + 0,138 \lg [\text{H}^+] = \\ &= 1,33 + \frac{0,059}{6} \lg \frac{1}{1} + 0,138 \lg 10^{-4} = 1,33 - 0,552 = 0,778 \text{ В}. \end{aligned}$$

Для **металічних електродів** потенціал залежить тільки від концентрації окисника: йонів металу у розчині, а активність відновленої форми – атомів металу на поверхні кристалічної ґратки є незмінною та враховується стандартним потенціалом.

Рівняння Нернста для розрахунку потенціалу металічного електрода першого роду набуває нижче наведеного вигляду:

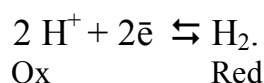
$$\varphi_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}}^* = \varphi_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}}^0 + \frac{0,059}{n} \lg [\text{Me}^{n+}]. \quad (5.5)$$

Потенціал металічного електрода другого роду можна розрахувати, визначивши концентрацію йонів металу в насиченому розчині з добутку розчинності та підставивши її у вираз рівняння Нернста (5.5):

$$\varphi_{\text{Me,MeX}_n/\text{X}^{-1}}^* = \varphi_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}}^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{\text{ДР}_{\text{MeX}_n}}{[\text{X}^{-1}]^n} = \varphi_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}}^0 + \frac{0,059}{n} \lg \text{ДР}_{\text{MeX}_n} - 0,059 \cdot \lg[\text{X}^{-1}] . \quad (5.6)$$

В електродних реакціях **газових електродів** беруть участь реагенти у газоподібному стані, тому потенціали цих електродів залежать не тільки від концентрації йонів, що перетворюються на газ, а також і від парціального тиску цього газу. Покажемо це на прикладах водневого та кисневого електродів.

Рівновага на водневому електроді виражається рівнянням:



Оскільки стандартний потенціал водневого електрода дорівнює нулю, то рівняння для розрахунку потенціалу в нестандартних умовах має вигляд:

$$\varphi_{\text{H}_2, \text{Pt}/\text{H}^+}^* = \frac{0.059}{2} \lg \frac{[\text{H}^+]^2}{p_{\text{H}_2}} = 0,059 \lg[\text{H}^+] - 0,0295 \cdot \lg p_{\text{H}_2}$$

Логарифмування значення парціального тиску газу водню, що визначений в атмосферах, дає незначний вплив на потенціал, тому для розрахунку потенціалу водневого електрода у більшості випадків враховують його залежність від концентрації йонів гідрогену або від значення водневого показника:

$$\varphi_{\text{H}^+/\text{Pt}, \text{H}_2}^x = 0,059 \cdot \lg[\text{H}^+] = -0,059 \cdot \text{pH} . \quad (5.7)$$

З аналізу наведеного рівняння видно, що за збільшення лужності розчину (зростання pH) потенціал водневого електрода зменшується. Це відображено на рис.5.5.

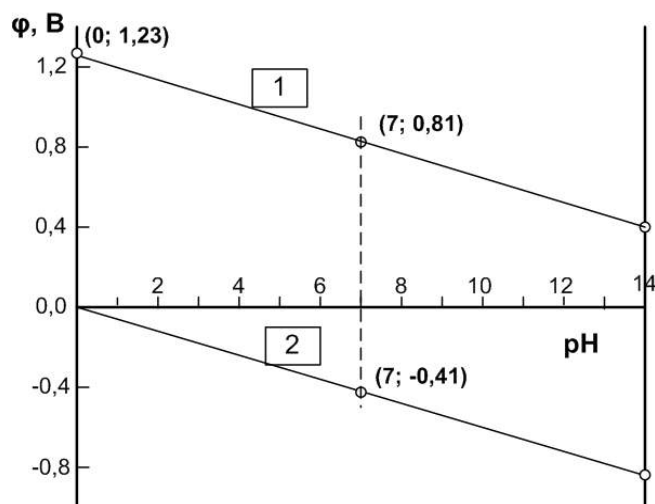
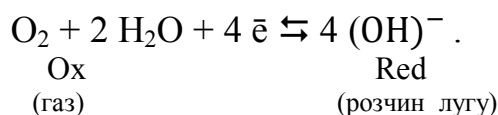


Рис.5.5. Залежність потенціала кисневого (1) і водневого (2) електрода від рН

Розглянемо, як провести розрахунок потенціалу **кисневого електрода**. В кисневому електроді на поверхні платини встановлюється рівновага:



Оскільки, для встановленої рівноваги концентрація води має сталі значення та відповідний вплив доданку, зумовленого впливом парціального тиску газу кисню, є незначним, то для розрахунку потенціалу кисневого електрода одержуємо вираз:

$$\begin{aligned} \varphi_{\text{O}_2, \text{Pt} / \text{OH}^-}^* &= \varphi_{\text{O}_2, \text{Pt} / \text{OH}^-}^0 + \frac{0.059}{4} \lg \frac{p_{\text{O}_2}}{[\text{OH}^-]^4} + 0.0147 \lg p_{\text{O}_2} = \\ &= \varphi_{\text{O}_2, \text{Pt} / \text{OH}^-}^0 - 0.059 \lg [\text{OH}^-] = 0.4 + 0.059 \text{pOH}, \end{aligned} \quad (5.8)$$

де $\varphi_{\text{Pt}, \text{O}_2}^0 / \text{OH}^-$ – стандартний потенціал кисневого електрода, що дорівнює 0,40 В. Враховуючи, що $\text{pOH} = 14 - \text{pH}$, впливає зв'язок значення потенціалу кисневого електрода з величиною водневого показника:

$$\varphi_{\text{O}_2, \text{Pt} / \text{OH}^-}^* = 0.4 + 0.059 \text{pOH} = 0.4 - 0.059(14 - \text{pH}) = 1.23 - 0.059 \cdot \text{pH}.$$

Отже, виходячи з наведеної залежності, значення потенціалу кисневого електрода за збільшення рН розчину лінійно зменшується так само, як і значення потенціалу водневого електрода (рис. 5.5).

Приклад. ГЕ складається з мідної пластини, зануреної у розчин солі з концентрацією йонів $[Cu^{2+}]$ 0,1 моль/л, та водневого електрода з концентрацією йонів H^+ у розчині сірчаної кислоти 0,001 моль/л. Наведіть схему ГЕ та запишіть рівняння електродних процесів.

Розв'язок. У таблиці дод.12 наведені значення стандартних електродних потенціалів: $\varphi^{\circ}_{Cu^{2+}/Cu} = 0,34 \text{ В}$, $\varphi^{\circ}_{H^+/H_2, Pt} = 0$. Використовуючи рівняння Нернста, розрахуємо електродні потенціали мідного та водневого електродів за вказаних значень концентрацій йонів у розчині:

$$\varphi_{Cu^{2+}/Cu} = 0,34 + \frac{0,059}{2} \lg 0,1 = 0,34 - \frac{0,059}{2} = 0,31 \text{ В};$$

$$\varphi_{H^+/H_2, Pt} = 0,059 \cdot \lg 0,001 = -0,059 \cdot 3 = -0,177 \text{ В}.$$

Через те, що $\varphi_{H^+/H_2, Pt} < \varphi_{Cu^{2+}/Cu}$, водневий електрод є анодом і на його поверхні відбувається окиснення (віддавання електронів): $H_2^0 - 2e = 2H^+$. Мідний електрод є катодом і на його поверхні відбувається відновлення (приєднання електронів): $Cu^{2+} + 2e = Cu^0$.

Якщо скласти рівняння анодного та катодного процесів, то одержимо рівняння струмоутворюючої реакції:

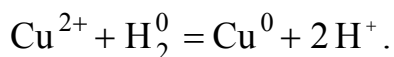


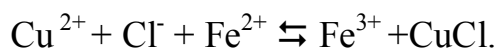
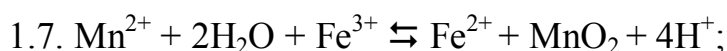
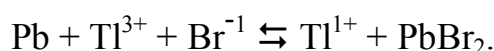
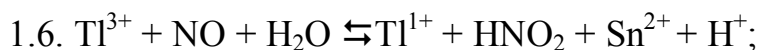
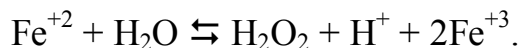
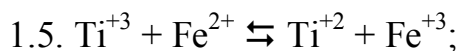
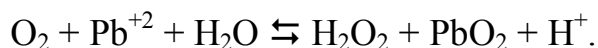
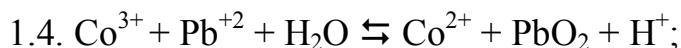
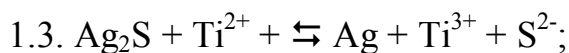
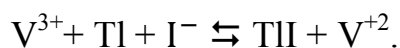
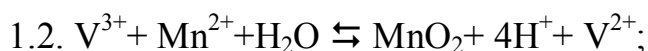
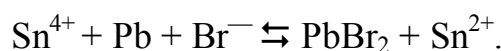
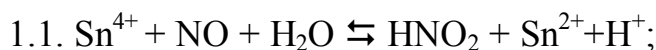
Схема ГЕ має вигляд: А: $Pt, H_2 \mid H^+ \parallel Cu^{2+} \mid Cu$:К.

Обчислюємо ЕРС ГЕ:

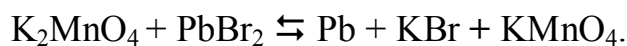
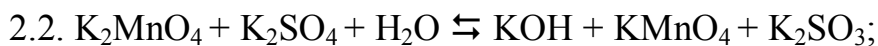
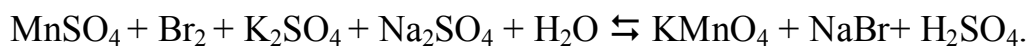
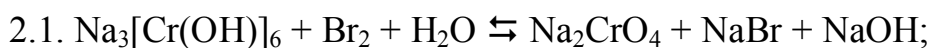
$$E = \varphi_{\text{катода}} - \varphi_{\text{анода}} = \varphi_{Cu^{2+}/Cu} - \varphi_{H^+/H_2, Pt} = 0,31 - (-0,177) = 0,487 \text{ В}.$$

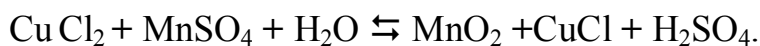
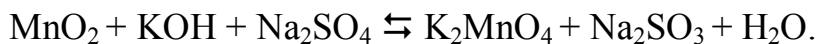
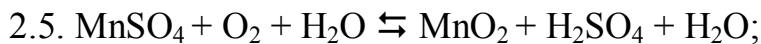
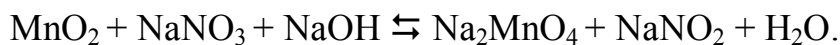
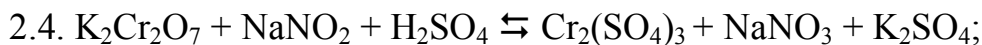
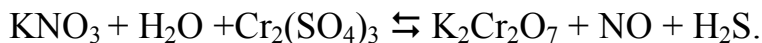
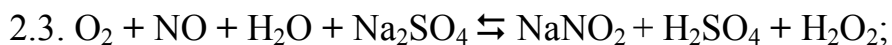
Завдання до самоконтролю

1. Розставте ступені окиснення елементів в наведених рівняннях реакцій. Використовуючи дані таблиць дод.13 та дод.14, визначте, чи відбуваються реакції в зазначеному напрямку. Доберіть коефіцієнти, користуючись методом електронного балансу:

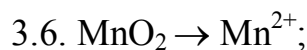
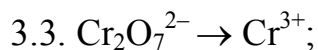
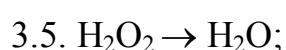
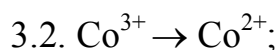
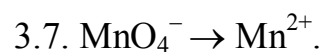
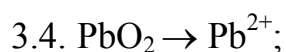
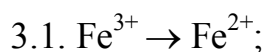


2. Розставте ступені окиснення в наведених рівняннях реакцій. Використовуючи дані таблиці дод.13, дод.14 визначте напрям довільного здійснення кожного процесу. Доберіть коефіцієнти, користуючись методом електронного балансу:

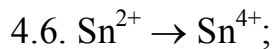
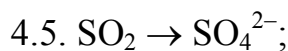
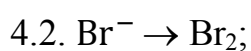
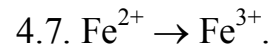
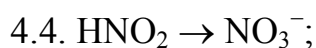
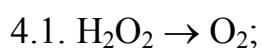




3. Який процес – окиснення чи відновлення – відбувається в наведених в умові перетвореннях? На основі даних таблиці дод.14, визначте, які з речовин: KF, KBr, KI, H₂S - можна використати для здійснення перетворень:



4. Який процес - окиснення чи відновлення - відбувається в наведених в умові перетвореннях? На основі даних таблиці дод.14 визначте, які з речовин: PbO₂, I₂, FeCl₃, KMnO₄ - можна використати для здійснення перетворень:



5. Складіть схему гальванічного елемента (ГЕ), утвореного із зазначених в умові металічних пластин, які занурені у розчини своїх солей з концентрацією йонів металу 1 моль/л. Напишіть рівняння електродних процесів та струмоутворюючої реакції. Розрахуйте стандартну ЕРС ГЕ двома способами, використовуючи: а) стандартні електродні потенціали (дод.1, табл.Д.12); б) зміну стандартної енергії Гіббса під час перебігу струмоутворюючої реакції (таб.дод.15):

- 5.1. Fe та Al; 5.3. Ni та Ag; 5.5. Cu та Cr;
 5.2. Sn та Cr; 5.4. Cd та Al; 5.6. Mg та Al.

6. Складіть схему гальванічного елемента, в якому анодом є металічна пластина у розчині своєї солі, а катодом – водневий електрод, занурений у розчин з наведеним значенням рН. Напишіть рівняння електродних процесів та струмоутворюючої реакції. Розрахуйте: а) потенціал водневого електрода; б) потенціал металічного електрода; в) концентрацію йонів металу у розчині солі.

- 6.1. Mg, EPC = 1,739 В, рН = 10; 6.4. Be, EPC = 1,585 В, рН = 5;
 6.2. Al, EPC = 1,208 В, рН = 8; 6.5. Mn, EPC = 1,24 В, рН = 0;
 6.3. Cr, EPC = 0,592 В, рН = 3; 6.6. Zn, EPC = 0,76 В, рН = 2.

7. Підтвердіть розрахунками: а) за якої концентрації йонів гідрогену $[H^+]$ моль/л в розчині потенціал водневого електрода відповідає наведеному у варіанті завдання значенню; б) яким є значення потенціалу металічного електрода, якщо металічна пластинка знаходиться в розчині за вказаної концентрації йонів металу $[Me^{n+}]$ моль/л.

Наведіть схему гальванічного елемента, який складено з водневого електрода та вказаного металічного електрода з відповідними значеннями потенціалів; запишіть рівняння електродних процесів та загальну струмоутворюючу реакцію. Розрахуйте значення ЕРС гальванічного елемента, використовуючи дані табл. 5.4.

Таблиця 5.4.

	Потенціал водневого електрода , $\varphi(V)$	Концентрація йонів металу металічного електрода моль/л
7.1.	- 0,32	$[Co^{+2}] = 10^{-3}$
7.2.	- 0,11	$[Fe^{+3}] = 10^{-2}$
7.3.	- 0,17	$[Sn^{+2}] = 10^{-4}$
7.4.	- 0,28	$[Cu^{+2}] = 10^{-2}$
7.5.	- 0,26	$[Ni^{+2}] = 10^{-3}$

7.6.	- 0,34	$[\text{Co}^{+2}] = 10^{-1}$
7.7.	- 0,21	$[\text{Pb}^{+2}] = 10^{-5}$

8. Для гальванічного елемента, схема якого наведена в умові варіанту, наведіть:

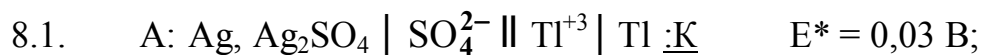
– рівняння електродних процесів та загальну струмоутворюючу реакцію; вкажіть напрям переміщення електронів по зовнішньому ланцюгу гальванічного елемента;

– розрахуйте стандартну зміну енергії Гіббса струмоутворюючої реакції $\Delta G_{\text{реак}}$ (концентрації йонів та молекул дорівнюють 1 моль/л), використавши наведені значення стандартних енергій Гіббса утворення учасників струмоутворюючої реакції;

– розрахувати значення стандартної ЕРС гальванічного елемента, використовуючи уявлення про виконання електричної роботи під час функціонування гальванічного елемента;

- обчисліть значення стандартного потенціалу металічного електрода II роду, використовуючи значення стандартної електрорушійної сили та стандартного потенціалу металічного електрода I роду;

– проведіть необхідні розрахунки для пояснення, якою має стати концентрація йонів металу у розчині металічного електрода I роду, щоб електрорушійна сила гальванічного елемента, $E^*(B)$, відповідала наведеному у варіанті завдання значенню; при проведенні розрахунків вважати, що потенціал металічного електрода II роду дорівнює стандартному.



$$8.5. \quad A: \text{Pb} \mid \text{PbBr}_2 \mid \text{Br}^- \parallel \text{Sn}^{+2} \mid \text{Sn} \quad :K \quad E^* = 0 \text{ В};$$

$$8.6. \quad A: \text{Ni} \mid \text{Ni}^{2+} \parallel \text{I}^- \mid \text{AgI}, \text{Ag} \quad :K \quad E^* = 0,188 \text{ В};$$

$$8.7. \quad A: \text{Pb} \mid \text{Pb}^{2+} \parallel \text{Br}^- \mid \text{AgBr}, \text{Ag} \quad :K \quad E^* = 0,38 \text{ В}.$$

9. Використовуючи струмоутворюючу реакцію, що здійснюється під час роботи гальванічного елементу, обґрунтуйте:

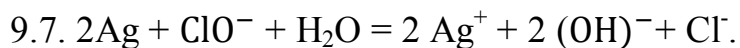
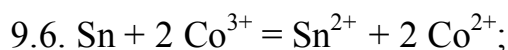
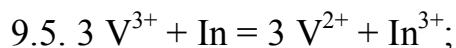
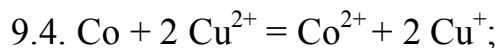
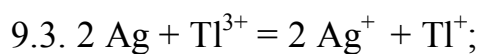
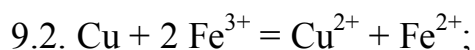
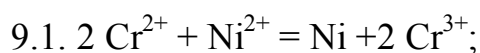
– які перетворення проходять на аноді та катоді цього гальванічного елемента, наведіть схему ГЕ;

– проведіть розрахунки:

– зміни енергії Гіббса за стандартних умов під час струмоутворюючої реакції $\Delta G_{\text{реак}}$ (концентрації йонів та молекул дорівнюють 1 моль/л), використавши наведені у таб. дод.15 значення стандартних енергій Гіббса утворення її учасників;

– значення стандартної електрорушійної сили гальванічного елемента.

Наведіть вираз константи рівноваги струмоутворюючої реакції, обчисліть її значення, застосовуючи об'єднаний вираз для визначення корисної роботи за рівнянням ізотерми та електричної роботи з перенесення заряду $RT \ln K_p = nFE^0$:



5.3. Хімічні джерела струму

Розробка прямих методів перетворення різних видів енергії (ядерної, теплової, сонячної, хімічної) в електричну є однією з важливіших проблем сучасної енергетики. Прямий одностадійний метод перетворення хімічної енергії в електричну являє собою електрохімічний процес, який реалізується в електрохімічних системах. Перевагами такого способу генерування електричної енергії є наступні: високий коефіцієнт корисної дії; екологічна чистота; безшумність, можливість застосування в автономній енергетиці.

Хімічні джерела електричної енергії (ХДЕЕ) або хімічні джерела струму (ХДС) являють собою пристрої для прямого перетворення хімічної енергії в електричну. В основі роботи ХДС застосовується проведення електрохімічним способом окисно-відновної реакції. Особливість такого перетворення полягає у тому, що відсутній безпосередній контакт окисника і відновника, а процеси за їх участі здійснюються на простоторово розділених електродах: на аноді – процес окиснення відновника, а на катоді – процес відновлення окисника. При цьому електрони переходять від відновника аноду до окисника катоду по зовнішньому ланцюгу – металічному провіднику.

Хімічні джерела електричного струму поділяють на три основні типи:

1. Гальванічні елементи (ГЕ).
2. Електрохімічні акумулятори (ЕХА).
3. Паливні елементи (ПЕ).

Гальванічні елементи мають назву первинних хімічних джерел струму. Термін їх дії визначається запасом реагентів – окисника та відновника, які містяться в ньому. Після використання ресурсу одного з реагентів учасників перетворення ГЕ стає непридатним до подальшої експлуатації.

Електрохімічні акумулятори (ЕХА) являють собою хімічні джерела струму, в яких застосовується можливість проведення оборотної струмоутворюючої реакції. При цьому, дієздатність джерела струму після розряду може бути відновленою під час пропускання через систему постійного

електричного струму у напрямку, що є протилежним до струму розряду, в цей час продукти розряду перетворюються у початкові активні речовини. Таким чином, у режимі «заряд» в акумуляторі у вигляді хімічної енергії накопичується енергія від зовнішнього джерела; у режимі «розряд» – електрична енергія генерується та подається споживачеві. Більшість акумуляторів допускає проведення великої кількості таких циклів «заряд – розряд» (сотні та тисячі), тобто загальний термін їх роботи є значним, проте, робота є переривчастою. Енергоємність та час роботи ГЕ та ЕХА є обмеженими запасом реагентів, які містяться у їх складі.

Паливні елементи являють собою ХДС довготривалого терміну дії. Під час роботи паливного елемента активні матеріали, які забезпечують перебіг струмоутворюючої реакції, підводяться ззовні по мірі їх використання, а продукти реакції та тепло мають постійно видалятися.

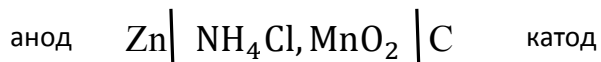
Для забезпечення безперервного одержання електричної енергії у паливному елементі має функціонувати установка, яка має назву електрохімічний генератор (ЕХГ). Ця установка має включати до свого складу наступні елементи: – батареї паливних елементів, що забезпечують певну напругу та необхідну потужність; – системи зберігання, переробки та підводу палива та окисника; – системи відводу продуктів реакції, теплоти та термостатування; – системи автоматичного регулювання, яка містить вимірювальні пристрої, логістичні блоки, елементи пневмогідроавтоматики, які забезпечують підтримку електричних, теплових, гідравлічних параметрів ЕХГ.

Розглянемо роботу найбільш поширених ХДЕЕ.

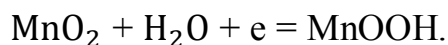
5.3.1. Гальванічні елементи

Найбільш поширеними у використанні сьогодні серед первинних ХДС є модифіковані «сухі» марганцево-цинкові елементи. Вперше гальванічний елемент такого типу був сконструйований у 1877 році французьким інженером Лекланше. Анодом цього гальванічного елемента є цинковий електрод, який

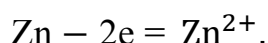
має форму зовнішнього стаканчика. Катодом є графітовий стрижень, він занурюється у в'язкий електроліт – вологий амоній хлорид змішаний з окисником MnO_2 . Схематично склад цієї електрохімічної системи може бути відображений схемою:



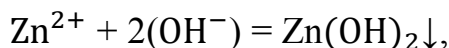
Під час катодного перетворення MnO_2 відновлюється до MnOOH :



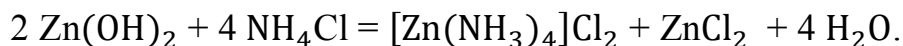
Анодний процес являє собою окиснення цинку:



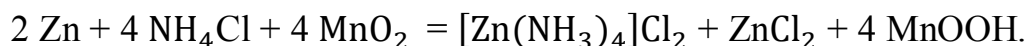
Йони цинку, які перейшли в електроліт, утворюють малорозчинний гідроксид:



який мав би уповільнювати здійснення анодного процесу, проте, це не спостерігається внаслідок утворення розчинної комплексної солі під час перетворення, представленого хімічним рівнянням:



Поєднавши рівняння реакцій анодного та катодного перетворень, одержуємо рівняння струмоутворюючої окисно-відновної реакції у марганцево-цинковому гальванічному елементі:

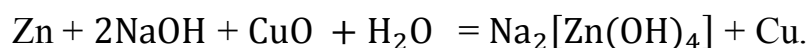


Електрорушійна сила цього гальванічного елемента складає 1,5 – 1,65В. До переваг сухого елемента Лекланше відносять здатність його функціонування у будь-якому положенні та несприйнятливості до струсів та інших механічних впливів. Після модифікації було розроблено різновид марганцево-цинкового елемента, в якому електролітом є загущений розчин калій гідроксиду замість амоній хлориду. До переваг таких модифікованих, так

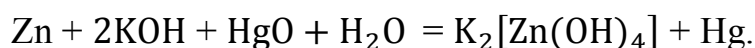
званих, гальванічних елементів типу «alkaline» відносять їх більшу надійність у роботі та відсутність виливання рідини під час зберігання.

Серед первинних ХДС у застосуванні мали поширення також оксидномідно-цинкові та оксиднортутно-цинкові елементи живлення.

В оксидномідно-цинковому елементі негативним полюсом (анодом) є цинк, позитивним полюсом (катодом) елемента є купрум оксид, електроліт – розчин лугу. Під час роботи такого елемента металічний цинк окиснюється, а купрум оксид – відновлюється:



В оксиднортутно - цинковому елементі негативним полюсом (анодом) елемента є амальгований порошок цинку, а позитивним полюсом (катодом) елемента – оксид ртуті у суміші з графітом, електроліт – розчин калій гідроксиду. Загальна струмоутворююча реакція в цьому елементі записується як така:



Проте, натеper найбільше застосування знаходять модифіковані марганцево-цинкові елементи.

Усі елементи живлення є джерелами струму одноразового використання, що зменшує їх практичну цінність. Після використання активних речовин ці системи неекономічно регенерувати, тому після одноразового застосування вони стають остаточно непридатними.

5.3.2. Електрохімічні акумулятори

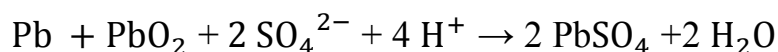
Акумулятор являє собою хімічне джерело струму, в якому використовується оборотність струмоутворюючої окисно-відновної реакції. Серед найбільш поширених акумуляторів на теперешній час є свинцеві (кислотні) та лужні – нікель-кадмієві, нікель-залізні, срібно-цинкові.

У підготовленому до роботи (зарядженому) свинцевому акумуляторі анодом є металічний губчастий свинець, катодом – свинцева пластина, вкрита

пастою плюмбум (IV) оксиду. Електродні процеси в режимі розряду можуть бути відображені рівняннями:



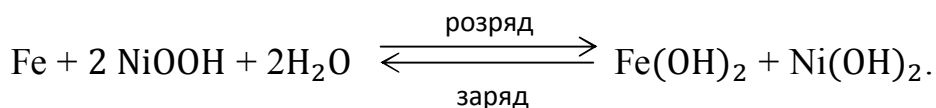
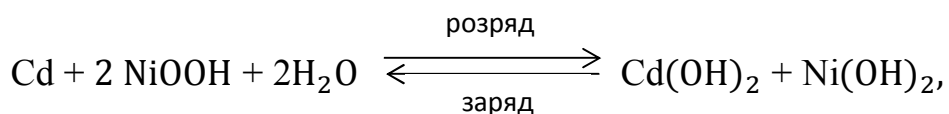
Здійснення підсумкової струмоутворюючої реакції



забезпечує виникнення на клеммах акумулятора різниці потенціалів (ЕРС) 2,1В.

Під час підключення розрядженого акумулятора до зовнішнього джерела струму (зарядка) забезпечується протилежний розряду напрям переміщення електронів, тому електрохімічні процеси здійснюються у напрямку зворотному до процесу розряду. При цьому на електродах здійснюється регенерація активних речовин Pb та PbO₂.

У лужних нікель-кадмієвому та нікель-залізному акумуляторах позитивним електродом є нікелева пластина вкрита шаром оксиду трьохвалентного нікелю, а негативним є, відповідно, кадмієва чи залізна пластина; електроліт – розчин калій гідроксиду. Електродні процеси, які здійснюються на електродах в режимах «розряд» та «заряд» можуть бути відображені наступними рівняннями реакцій:

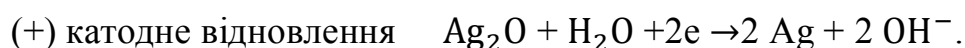
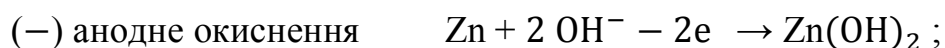


Електрорушійна сила лужних акумуляторів складає 1,3 ÷ 1,4 В. Кислотні та лужні акумулятори застосовують як джерела струму для стартерів та живлення електроапаратури в автомобілях, літаках, підводних човнах та як

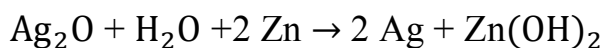
основні тягових пристроїв на шахтному транспорті, маневрових електровозах, електрокарах і електронавантажувачах.

У серійному виробництві серед електрохімічних акумуляторів найбільшими значеннями питомої енергії за потужністю характеризуються срібно-цинкові акумулятори.

Акумулятори цього типу знайшли використання на супутниках та космічних станціях для живлення бортової апаратури. Активним матеріалом аноду в акумуляторі цього типу є «губчатий» цинк, матеріалом катоду є срібло, вкрите шаром оксиду срібла, електроліт – розчин калій гідроксиду. Під час роботи акумулятора, коли зовнішній ланцюг є замкненим на навантаження, на електродах джерела струму здійснюються процеси, які відображаються нижченаведеними рівняннями реакцій:



Здійснення підсумкової струмоутворюючої реакції



забезпечує виникнення на клеммах акумулятора різниці потенціалів 1,59 В.

Порівнюючи характеристики кислотних та лужних акумуляторів, можна зазначити, що основна перевага лужних акумуляторів полягає у кращому збереженні їх працездатності під час перерв у роботі та у довшому терміні експлуатації. Кадмій-нікелева система дозволяє виготовляти герметичні акумулятори, що є найбільш зручними в експлуатації. Свинцеві кислотні акумулятори мають кращі, ніж у лужних, питомі характеристики (заряд та енергію на одиницю маси). Характеристики кислотного акумулятора дозволяють використовувати його у тих випадках, коли вимагаються більші струми, наприклад, під час запуску автомобільних двигунів. Водночас, з перевагами акумулятори мають ряд суттєвих недоліків – виробництво їх є

дороговартісним, їм властива незначна питома ємність, джерелом поповнення енергії у них може бути тільки електричний струм.

У сучасних електронних пристроях, таких як мобільні телефони, ноутбуки, телекамери, знаходять застосування акумулятори найновітнішої системи – літій-йонні. Виробляють такі акумулятори у США, Японії, Кореї.

Активним матеріалом аноду в акумуляторі цього типу є порошок графіту, нанесений на тонку мідну фольгу, активним матеріалом катоду є оксид літій-кобальту(III) в композиції зі зв'язуючою речовиною та графітом, нанесений на алюмінієву фольгу, електроліт – розчин солей літію (LiPF_6 , LiClO_4 , LiAsF_6), що характеризуються високою провідністю. Під час роботи акумулятора, коли зовнішній ланцюг є замкненим на навантаження, на електродах джерела струму здійснюються процеси, які відображаються нижченаведеними рівняннями реакцій:



де $x \approx 0,5$.

Особливістю електродних перетворень підчас режимів «розряд» та «заряд» є те, що як структура сполук літію з карбоном на негативному електроді, так і оксиду літій-кобальту на позитивному електроді є майже незмінними в широкому інтервалі вмісту літію. Такі сполуки мають визначення інтеркаляційних сполук або сполук впровадження. Можливість багаторазово проводити цикли заряду да розряду елементів без порушення структури матеріалів забезпечує довготермінове надійне функціонування літій-кобальтових акумуляторів [4].

5.3.3. Паливні елементи

Паливний елемент, як і будь-яке ХДС, складається з двох електродів та електроліту між ними. У паливному елементі хімічні реакції здійснюються на

поверхні індиферентних електродів, які відіграють роль струмопровідних матеріалів та, водночас, каталізують перебіг електродних процесів.

Аноди у більшості паливних елементів є виготовленими з пористого нікелю, який містить каталізатор (борид нікелю Ni_2B , платина). Відновниками є природні види палива (вуглеводні), водень, метанол, гідразин, аміак.

Катод - електрод виготовлений з графіту, вкритого тонким шаром (0,3 мг на 1 см^2 поверхні) каталізатора – платини чи срібла. Окисники – кисень, пероксид гідрогену. Активні речовини (окисник та відновник) зберігають поза елементом та подають у систему в момент роботи.

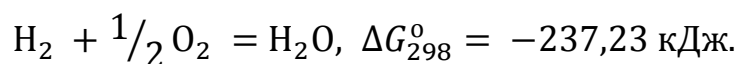
Струмоутворюючі реакції у паливних елементах є аналогічними тим, які здійснюються у топках парового котла теплових електричних станцій. Але електрохімічний спосіб здійснення перетворення має наступні переваги: по-перше, процес здійснюється практично без витрат – теоретичний максимальний ККД перетворення складає 99,75 %; по-друге, продукти горіння являються безпечними: водяна пара, азот чи карбон(IV) оксид.

Найбільш поширеними у застосуванні паливними елементами є киснево-водневий та киснево- або пероксидногідрогеново-гідразиновий.

Електрохімічна схема киснево-водневого паливного елемента має вигляд:

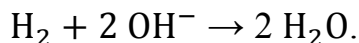


В основі роботи цього паливного елемента використовується реакція окиснення водню:

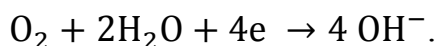


За звичайної температури ця реакція не відбувається. Для її здійснення у паливному елементі застосовують електроди з нанесеними каталізаторами окиснення водню (анод) та відновлення кисню (катод). До аноду з резервуару подається водень, він дифундує через пористу поверхню електрода з

каталітичними добавками та активується. При цьому на межі поверхні електрода та розчину здійснюється процес окиснення:



Електрони, які з'явилися під час анодного окиснення водню, переміщуються по зовнішньому ланцюгу на катод, де використовуються для здійснення процесу відновлення кисню:



В електроліті гідроксид-аніони переносяться від катоду до аноду (внутрішній ланцюг).

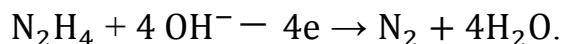
Електрорушійна сила паливного елемента може бути розрахована з використанням потенціалів кисневого та водневого електродів у лужному середовищі:

$$E = \varphi_{\text{OH}^-/\text{O}_2, \text{Pt}}^{\text{K}} - \varphi_{\text{OH}^-/\text{H}_2, \text{Pt}}^{\text{A}} = 0,82 - (-0,41) = 1,23 \text{ В}.$$

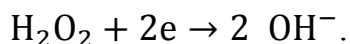
Електрохімічна схема пероксидноводно-гідразинового паливного елемента має вигляд:



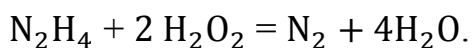
На аноді паливного елемента здійснюється процес окиснення гідразину у лужному середовищі, під час якого утворюється газ азот:



Катодний процес відновлення пероксиду гідрогену в лужному середовищі відображає рівняння:



Поєднуючи рівняння катодного та анодного процесів, одержуємо рівняння струмоутворюючої реакції:



Паливні елементи у складі електрохімічних генераторів знаходять використання у космічних дослідженнях: в якості бортового джерела енергопостачання автоматичних міжпланетних станцій та пілотованих космічних кораблів та, водночас, як джерело генерації води (продукт реакції) у системах життєзабезпечення, терморегулювання та орієнтації. Перспективним є використання ЕХГ для підводного флоту, електромобілів.

ЕХГ можуть знайти застосування у майбутньому в енергоустановках та системах, які забезпечуватимуть постачання енергії без забруднення довкілля.

5.4. Електроліз розчинів та розплавів електролітів

Електроліз – це окисно-відновні реакції, що перебігають на електродах при проходженні постійного електричного струму через розчин електроліту або його розплав.

Найчастіше електроліз здійснюють, використовуючи інертні електроди, які виготовлені з платинових металів, графіту чи PbO_2 . Такі електроди не зазнають ніяких змін в процесі електролізу. Якщо електроди занурити у розчин електроліту та під'єднати їх до джерела постійного струму, то рух йонів стає напрямленим: катіони переміщуватимуться до катоду, а аніони – до аноду. При цьому на катоді, електроді, з'єднаному з негативним полюсом джерела струму, здійснюється процес відновлення – приєднання окисником електронів з електричного ланцюга, а на аноді, електроді, з'єднаному з позитивним полюсом джерела струму – процес окиснення: перехід електронів від відновника в електричний ланцюг. Мінімальна різниця потенціалів на полюсах електролізера, яка необхідна для проведення процесу електролізу, має визначення напруги розкладу U_p . Чим меншим є значення напруги розкладу, тим простіше проходить електроліз електроліту. Найменше можливе значення U_p буде у разі, якщо на аноді здійснюватиметься процес окиснення, якому

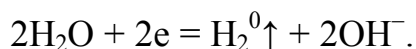
відповідає мінімальний електродний потенціал, а на катоді – процес відновлення з максимальним електродним потенціалом:

$$U_p = \varphi^A - \varphi^K.$$

При визначенні продуктів електролізу **водних розчинів електролітів** треба враховувати конкурентний характер електродних процесів: молекули води можуть відновлюватися на катоді так само, як і йони металів; водночас, на аноді можуть окиснюватися ті ж молекули води або аніони кислотних залишків.

Відомо, що відновлення води на катодах електролізерів може здійснюватись в межах потенціалів від $-1,6$ В до $-0,24$ В. Тому, йони металів, як окисники розділяють на три групи.

а) Йони Me^{n+} , що є слабшими окисниками порівняно з водою, мають значення електродних потенціалів значно менші від $-1,6$ В (нижня межа потенціалу для відновлення H_2O). Тому, при електролізі водних розчинів солей таких металів на катоді здійснюється відновлення молекул води як більш сильного окисника за схемою:



Продуктом катодного відновлення в цьому випадку буде газ водень.

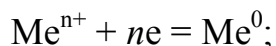
б) Катіони металів, що є більш сильними окисниками порівняно з молекулами H_2O , мають значення стандартних потенціалів, більші від $-0,24$ В (верхня межа потенціалу відновлення води). При електролізі водних розчинів солей цих металів відновлюються тільки йони металів за схемою:

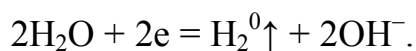


Продуктом катодного відновлення в цьому разі буде метал.

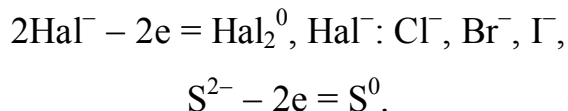
в) Катіони металів, які мають окисну дію, схожу з водою, характеризуються значеннями електродних потенціалів у межах від $-1,6$ В до $-0,24$ В.

При електролізі водних розчинів солей цих металів на катоді відновлення здійснюється одночасно за двома схемами:

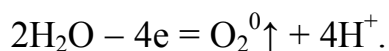




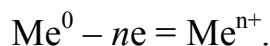
На аноді відновники – одноатомні аніони (Cl^- , Br^- , I^- , S^{2-}) – більш сильні порівняно з H_2O . Тому, в розчинах галогенідів і сульфідів ніколи не окиснюється вода, а перебігає окиснення аніонів солей відповідно до схеми:



Аніони кисневмісних кислот (ClO_4^- , NO_3^- , PO_4^{3-} , CO_3^{2-} , SO_4^{2-}) та йон F^- є значно слабшими відновниками порівняно з водою, тому при електролізі водних розчинів перхлоратів, нітратів, фосфатів, карбонатів, сульфатів і т.п. на аноді відбувається тільки окиснення води за схемою:



Якщо виготовити анод з металу, що є більш сильним відновником, ніж аніон солі чи молекули води, то під дією зовнішньої різниці потенціалів зазнавати окиснення буде саме матеріал анода:



Отже, здійснюється електроліз з **розчинним анодом**, йони металу переходять у розчин, а вивільнені електрони переміщуються від анода до джерела струму (акумулятора).

Під дією зовнішнього електричного поля катіони металів, що утворилися при розчиненні анода, напрямлено переміщуються до катода, де відновлюються:



Внаслідок такого процесу на катоді утворюється електрохімічно очищені метали.

Масу речовини m , г, що окиснюється або відновлюється на електроді, можна розрахувати за **першим законом Фарадея**, відповідно до якого *маса речовин, що виділяються на електродах, а також і маса електроліту, який зазнав хімічного перетворення, є прямопропорційними кількості електрики*

використаної під час здійснення електролізу та молярним масам еквівалентів речовин:

$$m(X) = \frac{M\left(\frac{1}{n}X\right) \cdot I \cdot \tau}{F}, \quad (5.9)$$

де $M\left(\frac{1}{n}X\right) = \frac{M(X)}{n}$ – молярна маса еквівалентів речовини, г/моль;

I – сила струму, А;

τ – тривалість електролізу, с;

n – кількість електронів, що беруть участь в електродному процесі;

F – стала Фарадея.

Чисельне значення сталої Фарадея 96487 Кл визначає кількість електрики, яка необхідна для виділення на електроді порції 1 моль еквівалента речовини. Зазвичай, в розрахунках використовують заокруглену величину: $F = 96500 \text{ Кл/моль}$.

Масу речовини, яка виділяється під час проходження через розчин 1 Кл електрики, називають **електрохімічним еквівалентом**.

Якщо на електроді виділяється газоподібна речовина, то закон Фарадея дозволяє розрахувати її об'єм за н.у.:

$$V(X), \text{ л} = \frac{22,4 \cdot I \cdot \tau}{n \cdot 96500}, \quad (5.10)$$

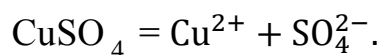
де 22.4 л/моль – молярний об'єм газу за н.у.

Відповідно, до **другого закону Фарадея**: *під час проходження через розчини різних електролітів однакової кількості електрики маси утворених на електродах речовин є прямопропорційними молярним масам еквівалентів цих речовин.*

Розглянемо приклади, які дозволяють проілюструвати закономірності проходження електролізу водних розчинів та розплавів електролітів.

Приклад 1. Розрахуйте масу речовин, які виділяються на графітових електродах під час проходження струму силою 4 А протягом 1 години крізь розчин купрум сульфату CuSO_4 .

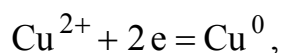
Розв'язок. У розчині сіль дисоціює:



Конкурентами за у часть у катодному відновленні є два окисники: йони Cu^{2+} та молекули H_2O . Катіони Cu^{2+} є більш сильними окисниками порівняно з молекулами H_2O , оскільки мають значення стандартних потенціалів, більші від верхньої межі потенціалу відновлення води:

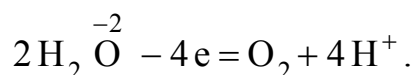
$$\varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} > -0,24 \text{ В}$$

Оскільки, на катоді відновлюються катіони міді:

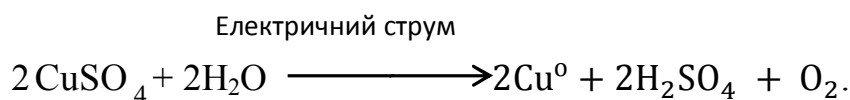


то поверхня інертного електрода вкривається червоним шаром міді.

Через те, що аніони SO_4^{2-} , як і будь-які кисневмісні аніони, на аноді не окиснюються, то на аноді відбувається окиснення атомів кисню гідроксильних груп, що містяться у молекулах води:



Характер середовища розчину в прианодному просторі стає кислотним. Отже, при проведенні електролізу водного розчину купрум сульфату на аноді виділяється кисень, на катоді – металічна мідь і у розчині накопичується сульфатна кислота:



Масу утвореної міді розраховуємо за законом Фарадея:

$$m(\text{Cu}) = \frac{M(\text{Cu}) \cdot I \cdot \tau}{n \cdot F} = \frac{64 \text{ г/моль} \cdot 4 \text{ А} \cdot 3600 \text{ с}}{2 \cdot 96500} = 4,74 \text{ г}.$$

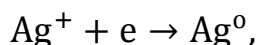
Масу та об'єм утвореного кисню можна розрахувати за законом Фарадея:

$$m(\text{O}_2) = \frac{M\left(\frac{1}{n}\text{X}\right) \cdot I \cdot \tau}{F} = \frac{32 \cdot 4 \text{ А} \cdot 3600 \text{ с}}{4 \cdot 96500 \text{ Кл/моль}} = 1,19 \text{ г},$$

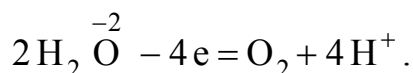
$$V(\text{O}_2), \text{ л} = \frac{22,4 \cdot I \cdot \tau}{n \cdot 96500} = \frac{22,4 \text{ л/моль} \cdot 4 \text{ А} \cdot 3600 \text{ с}}{4 \cdot 96500 \text{ Кл/моль}} = 0,836 \text{ л}.$$

Приклад 2. Через три електролізери, в яких знаходились розчини AgNO_3 , K_3PO_4 та HCl пропускають однакову кількість електрики. При цьому у першому електролізері на катоді було виділено 5,4 г металу. Обґрунтуйте, які процеси здійснювались на електродах кожного електролізера та розрахуйте об'єми утворених продуктів у газоподібному стані.

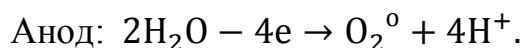
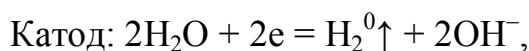
Роз'язок. У електролізері з розчином аргентум нітрату здійснюються такі процеси: на катоді – відновлення йонів Ag^+ , які є більш сильними окисниками порівняно з молекулами H_2O



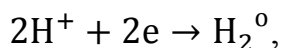
а на аноді – процес окиснення гідроксильних аніонів води, які завжди є сильнішими відновниками порівняно з оксигенвмісними аніонами NO_3^- :



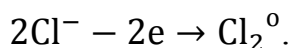
У другому електролізері з розчином калій фосфату, відповідно до висновків, на катоді відновлюються молекули води, які є більш сильними окисниками порівняно з йоном K^+ , і, відповідно, на аноді – молекули води окиснюються як активніші відновники порівняно з оксигенвмісними аніонами PO_4^{3-} :



У третьому електролізері, з розчином HCl , на катоді відновлюються йони гідрогену:



а на аноді окиснюються хлорид – аніони, які є сильнішими відновниками порівняно з молекулами води:



Під час проходження однакової кількості електрики через розчини на електродах мають виділитися однакові кількості еквівалентів утворених речовин:

$$n\left(\frac{1}{1}\text{Ag}\right) = \frac{m(\text{Ag})}{M\left(\frac{1}{1}\text{Ag}\right)} = \frac{5,4 \text{ г}}{108 \text{ г/моль}} = 5 \cdot 10^{-2} \text{ моль},$$

$$\text{а тому, } n\left(\frac{1}{4}\text{O}_2^0\right) = n\left(\frac{1}{2}\text{H}_2^0\right) = n\left(\frac{1}{2}\text{Cl}_2^0\right) = 5 \cdot 10^{-2} \text{ моль}.$$

Отже, об'єми газів, які були утворені під час проведення електролізу, можуть бути розраховані відповідно до кількості еквівалентів цих речовин:

– кисень на анодах першого та другого електролізерів:

$$V(\text{O}_2), \text{ л} = n\left(\frac{1}{4}\text{O}_2^0\right) \cdot (V\left(\frac{1}{4}\text{O}_2^0\right)) = 5 \cdot 10^{-2} \text{ моль} \cdot 5,6 \text{ л/моль} = 0,28 \text{ л};$$

– водень на катодах другого та третього електролізерів:

$$V(\text{H}_2), \text{ л} = n\left(\frac{1}{2}\text{H}_2^0\right) \cdot (V\left(\frac{1}{2}\text{H}_2^0\right)) = 5 \cdot 10^{-2} \text{ моль} \cdot 11,2 \text{ л/моль} = 0,56 \text{ л};$$

– хлор на аноді третього електролізеру:

$$V(\text{Cl}_2), \text{ л} = n\left(\frac{1}{2}\text{Cl}_2^0\right) \cdot (V\left(\frac{1}{2}\text{Cl}_2^0\right)) = 5 \cdot 10^{-2} \text{ моль} \cdot 11,2 \text{ л/моль} = 0,56 \text{ л}.$$

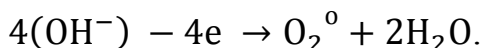
Під час проведення електролізу розплавів солей та лугів електроліт містить тільки одного виду катіони і, так само, – аніони одного виду. У системі немає ніяких інших частинок, які можуть брати участь в електролізі. Тому, на катоді електролізеру відновлюються катіони металів, а на аноді – окиснюються аніони кислотних залишків (у випадку електролізу розплавів солей), які, як правило, є аніонами безоксигенових кислот та йони гідроксилу (у випадку електролізу розплаву лугів).

Саме електролізом розплавів гідроксидів лужних металів добувають Li, Na, K. Так, у випадку електролізу розплаву калій гідроксиду на катоді

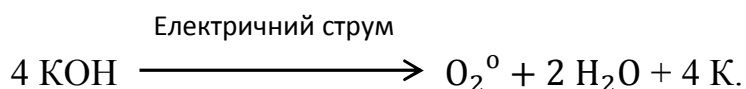
здійснюється відновлення йонів калію, а тому продуктом катодного перетворення є лужний метал калій:



На аноді здійснюється процес окиснення йонів гідроксиду, під час цього перетворення утворюється кисень:



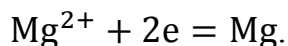
Поєднуючи катодний та анодний процеси, отримуємо рівняння окисно-відновної реакції, яка здійснюється під час проведення електролізу розплаву КОН:



У випадку електролізу розплаву суміші солей на катоді в першу чергу буде проходити відновлення катіонів тих металів, для яких цей процес є менш енерговитратним, а утворений метал є більш стійким. Під час визначення здійснення найбільш ймовірних електродних процесів під час електролізу є некоректним використовувати значення стандартних електродних потенціалів металічних електродів, оскільки ці потенціали є характерними для окисно-відновних рівноваг у водних розчинах [7].

Для оцінки стійкості металів та здатності відновлення їх катіонів потрібно залучати значення енергій йонізації атомів. Чим більшим є значення енергії йонізації атомів металу, тим більш типовим є металічний стан простої речовини, а катіони таких металів легко відновлюються під час проведення електролізу. Навпаки, значних енергетичних витрат потребує процес відновлення катіонів тих металів, які характеризуються низькими значеннями енергії йонізації.

Так, під час електролізу розплаву суміші солей NaCl та MgCl₂ на катоді можливим є відновлення як йонів Mg²⁺, так і йонів Na⁺, проте відновлюватись будуть йони Mg²⁺:

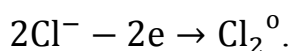


Обґрунтування цьому факту знаходимо з порівняння енергій йонізації атомів металу:

$$I_{\text{Mg}} = 7,38 \cdot 10^{-2} \text{ кДж/моль} > I_{\text{Na}} = 4,95 \cdot 10^{-2} \text{ кДж/моль}.$$

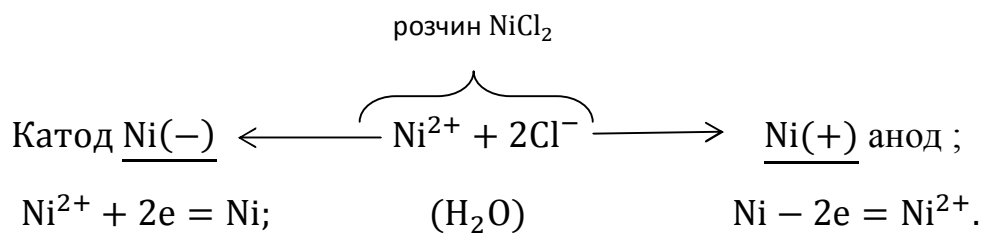
Таким чином, окиснений стан йону є більш характерним для натрію, ніж для магнію, і тому процес відновлення катіону магнію до атомарного стану потребує менших енергетичних витрат, ніж відновлення йонів Na^+ .

На аноді здійснюватиметься окиснення хлорид-аніонів:



До цього часу розглядалися випадки проведення електролізу з інертними (нерозчинними) електродами, при цьому матеріали електродів не зазнавали ніяких змін. Важливими у електрохімічних виробництвах є процеси електролізу з розчинним анодом. В цьому випадку електроди виготовляють з металу, який може окиснюватися при напрузі, за якої здійснюється процес електролізу, оскільки цей метал є найбільш активним відновником порівняно з молекулами води та аніонами електроліту присутнього у розчині. Джерело струму одержує електрони від атомів металу, з яких створено анод. Під час анодного процесу атоми металу, втрачаючи електрони, переходять у розчин у вигляді катіонів: анод зазнає розчинення. У розчині напрямлений рух катіонів металу від аноду до катоду під дією електричного поля зумовлює проходження електричного струму через електроліт. Катіони металу, які наблизилися до катоду зазнають відновлення, тому поверхня електроду вкривається шаром очищеного металу. Таким чином, на катоді виділяється очищений метал, одержаний методом **електролізного рафінування**.

Наприклад, процеси, які здійснюються під час електролізу водного розчину нікель хлориду із застосуванням нікелевих електродів можна відобразити наступною схемою:



Якщо у металічному нікелі будуть присутні домішки менш активних металів, таких як Sn, Pb, Ag, то вони у розчин практично не переходитимуть, оскільки рівноважні потенціали їх окиснення є значно більшими за потенціал системи Ni|Ni²⁺. Такі домішки випадатимуть у нерозчинний шлам на дні електролізера.

Електроліз з розчинним анодом застосовують також під час процесів гальваностегії та гальванопластики, які є різновидами гальванотехнічних технологій. Під час процесу гальваностегії на поверхню металічного виробу наносять шар іншого металу, задля зміцнення його поверхні та забезпечення підвищеної стійкості виробу до корозії або декоративного оздоблення (цинкування, хромування, сріблення та ін.). Так, наприклад, для нанесення шару срібла на поверхню сталевого виробу, його під'єднують до катоду електролізера, а срібну пластинку – до аноду. Процес проводиться в електролізній ванні з електролітом натрій ціанідом та розчинною комплексною сіллю срібла:



Срібло розчиняється на аноді та осаджується на катоді створюючи шар покриття на сталевому виробі. Гальванопластика, основи якої було започатковано у 30-х роках XIX сторіччя Б.С.Якобі, дозволяє одержувати тонкостінні металеві копії виробів, які відтворюють найдрібніші деталі рел'єфу поверхні чи малюнку (типографські кліше, матриці для тиснення паперу, пресування гудзиків, грамплатівок) під час електрохімічного осадження їх на катодах.

Завдання до самоконтролю

1. Під час електролізу водного розчину якої солі: натрій нітрату або натрій хлориду – на вугільному аноді виділяється кисень? Яка речовина утворюється при електролізі розчинів наведених солей біля катода? Розрахуйте кількість електрики, необхідної для одержання 0,25 г цієї речовини. Складіть рівняння електродних процесів.

2. Під час електролізу водного розчину якої з солей: кальцій нітрату чи кадмій хлориду - на інертних електродах утворюються тільки газу? Запишіть рівняння електродних процесів. Які об'єми газів (н.у.) виділяються на електродах під час проходження крізь розчин 48250 Кл електрики?

3. Під час електролізу водних розчинів яких з солей: $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, Na_3PO_4 , $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ – на інертних електродах відбуваються однакові процеси? Складіть рівняння електродних процесів та розрахуйте масу речовини, яка виділяється на катоді при проходженні на протязі 40 хвилин струму силою 4,02 А.

4. Струм проходить послідовно через два електролізери, в одному з яких міститься водний розчин MgSO_4 , а в іншому – NiSO_4 . На катоді одного електролізера виділяється 0,5 г водню. Розрахуйте масу речовини, яка утворюється на катоді іншого електролізера. Складіть рівняння процесів, що відбуваються на інертних електродах.

5. Розчин якої з солей: KCl , CuCl_2 , $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ – піддають електролізу, якщо під час електролізу зростає значення рН у приелектродному просторі одного з інертних електродів (катода чи анода)? Кислим чи лужним стає розчин? Складіть рівняння електродних процесів. Розрахуйте масу речовини, яка виділяється на катоді, якщо витрачається 11580 Кл електрики.

6. У якій послідовності відновлюються на катоді метали під час електролізу розчинів, що містять солі: NiSO_4 , AgNO_3 , CuSO_4 ? Розрахуйте масу речовини, що виділяється на інертному аноді при проходженні крізь розчин 120625 Кл електрики. Складіть рівняння електродних процесів.

7. У результаті електролізу водного розчину нітрату двохвалентного металу на аноді утворюється 0,4 г газу (якого?), а на катоді за той же час – 1,59 г металу. Розрахуйте молярну масу металу та назвіть його. Складіть рівняння електродних процесів.

8. При проходженні струму силою 1,5 А протягом 30 хвилин крізь розчин хлориду тривалентного металу на катоді виділяється 1,071 г металу. Розрахуйте молярну масу металу та назвіть його. Складіть рівняння процесів, що відбуваються на інертних електродах.

9. Складіть рівняння електродних процесів, що відбуваються під час електролізу водного розчину нікол сульфату, якщо анод:

а) платиновий; б) нікелевий. З якої речовини виготовлений анод, якщо його маса за 30 хвилин зменшилася на 5,87 г? Струм якої сили проходив крізь розчин?

10. Запропонуйте формулу солі, під час електролізу водного розчину якої на інертних електродах відновлюється та окиснюється тільки вода. Складіть рівняння електродних процесів. Розрахуйте кількість електрики, що витрачається на утворення на одному з електродів (на катоді чи аноді?) 3,2 л кисню (н.у.). Який об'єм водню виділяється на іншому електроді за таких самих умов?

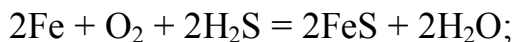
5.5. Корозія металів

5.5.1. Механізм здійснення хімічної та електрохімічної корозії

Корозія металів – це процес довільного руйнування металів під впливом середовища, в якому вони перебувають. За механізмом руйнування металу розрізняють хімічну та електрохімічну корозію.

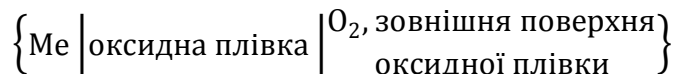
Хімічна корозія відбувається під час взаємодії металів з агресивними газами-окисниками (F_2 , Cl_2 , O_2 , SO_2) за високих температур, що виключає конденсацію вологи на поверхні металу. Хімічної корозії зазнають деталі та

вузли двигунів внутрішнього згоряння, газових турбін, печей, теплообмінників і т.д. Наведемо два приклади здійснення хімічної корозії сталевих виробів у кисневмісному середовищі за наявності домішок сполук сульфору:



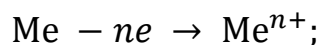
У випадку здійснення корозії за наявності окиснюваного середовища (контакт з повітрям) на поверхні металу утворюється оксидна плівка завтовшки 5-10 Å. Після цього контакт окисника з поверхнею металу припиняється. Але з часом товщина плівки оксидного шару зростає до декількох міліметрів. Поясненням цьому є застосування моделі функціонування електрохімічної системи до опису процесів, які здійснюються на зовнішній поверхні оксидної плівки та на поверхні металу, який контактує з внутрішньою поверхнею цієї ж плівки [3].

По суті, систему

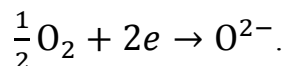


можна розглядати як мікрокорозійний гальванічний елемент, в якому на просторово розділених ділянках проходять характерні перетворення:

— анодне окиснення атомів металу на внутрішній поверхні конструкції:



— катодне відновлення молекул кисню з утворенням оксид-аніонів на зовнішній поверхні оксидної плівки:



Окиснювальне газове середовище

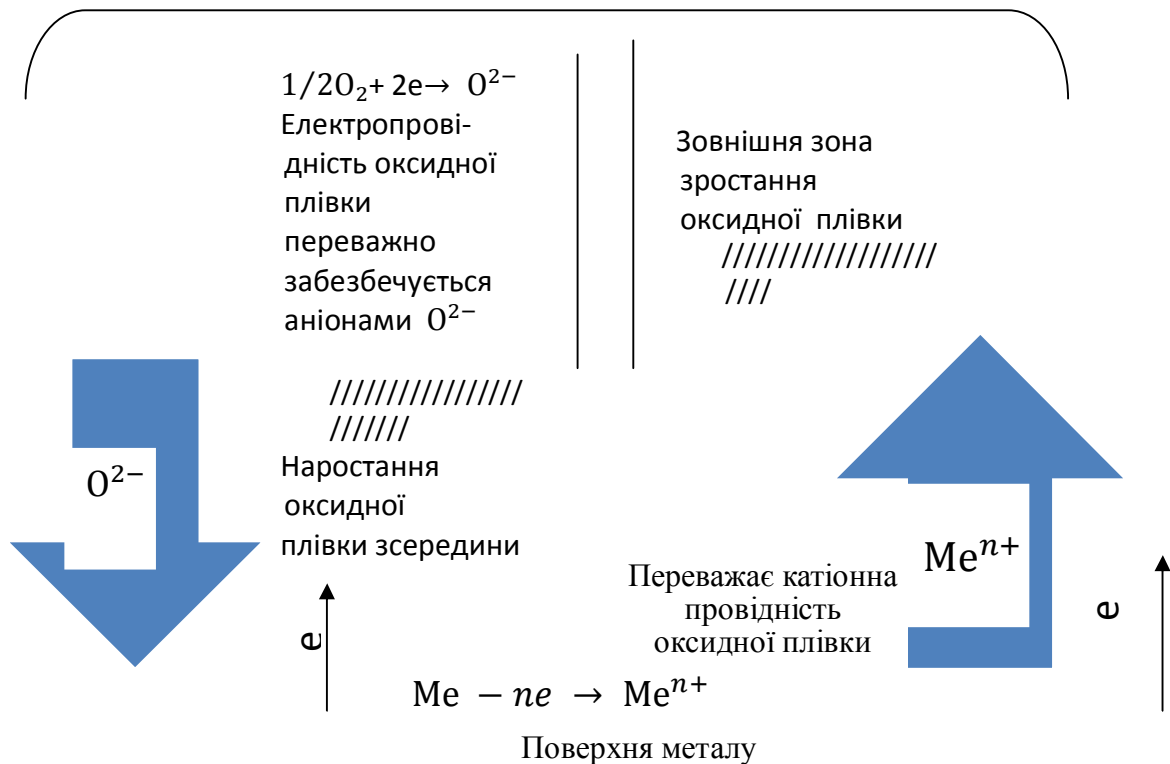


Рис. 5.6. Схема утворення оксидної плівки в процесі хімічної корозії

При цьому, оксидна плівка забезпечує перехід електронів, що виникають під час окиснення атомів металу на анодних ділянках до молекул кисню на катодних ділянках, але, водночас, виконує і роль електроліту за рахунок переміщення назустріч один одному катіонів металу та оксид-аніонів. Якщо переважає катіонна провідність оксидної плівки, то катіони металу та оксид-аніони зустрічаються на зовнішній поверхні, що призводить до наростання плівки оксиду ззовні. Якщо переважає аніонна провідність, то наростання плівки оксиду здійснюється зсередини (рис.5.6). Оксидна плівка зможе забезпечувати ефективну захисну дію металічного виробу від корозії в разі, якщо ця плівка характеризується незначним виявленням йонної та електронної провідності. Так, наприклад, плівка алюміній оксиду має дуже низьку електронну провідність, тому поверхня алюмінію є запасованою та

характеризується значною корозійною стійкістю. Водночас, плівки оксидів феруму характеризуються за високих температур суттєвою і йонною, і електронною провідністю, тому на поверхні сплавів заліза утворюються товсті шари окалини, що є продуктами газової корозії.

Більш поширеним видом руйнування металів є електрохімічна корозія.

Електрохімічна корозія – довільне руйнування металів у розчинах електролітів чи у вологому повітрі внаслідок виникнення та роботи корозійних гальванічних елементів. Суттєвою відмінністю електрохімічної корозії є просторове розділення ділянок, на яких окиснюється метал (анод) та ділянок, де здійснюється відновлення окисників (катод). Тому, руйнування металів в такому випадку пов'язане з виникненням електричного струму між електродами корозійного гальванічного елементу[4].

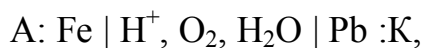
У випадку контакту двох металів з різною активністю виникає контактний корозійний гальванічний елемент:

Анод: метал більш активний | H_2O , електроліт | метал менш активний: **Катод.**

Активність металу при контакті його з розчином електроліту визначають, користуючись значеннями стандартних потенціалів металічних електродів: чим активнішим є метал, тим меншим значенням характеризується його електродний потенціал. Наприклад, залізо є більш активним металом, ніж свинець, оскільки потенціал залізного електрода є меншим, ніж потенціал свинцевого електрода:

$$\varphi_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}}^{\circ} = -0,44 \text{ В}, \quad \varphi_{\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}}^{\circ} = -0,13 \text{ В}, \quad \text{отже, } \varphi_{\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}}^{\circ} > \varphi_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}}^{\circ}.$$

Якщо розглянути конструкцію, що утворена з спресованих заліза та свинцю у кислому середовищі за наявності кисню, то схема корозійного гальванічного елемента буде такою:



$$\text{pH} < 7.$$

Корозійний процес за наявності кисню буде можливий, якщо потенціал катодної системи, на якій буде відновлюватись кисень, більший, ніж потенціал

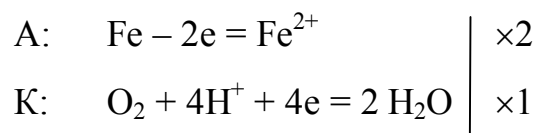
металу, який руйнується на анодних ділянках. Потенціал катодної системи у кисневмісних середовищах можна розрахувати, застосовуючи рівняння Нернста для кисневого електрода:

$$\varphi_{O_2, Me / OH^-}^K = 1,23 - 0,059 \cdot pH.$$

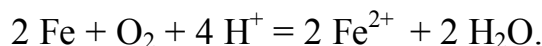
Якщо застосувати для кислого розчину значення $pH = 5$, то:

$$\varphi_{O_2, Pt / OH^-}^K = 1,23 - 0,059 \cdot 5 = 0,935 \text{ В} > \varphi_{Fe^{2+} / Fe}^0 = -0,44 \text{ В}.$$

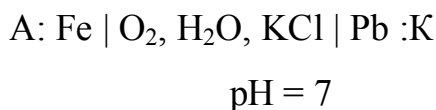
Отже, умова корозійного руйнування заліза задовольняється, тому під час роботи корозійного гальванічного елемента будуть проходити такі електрохімічні реакції:



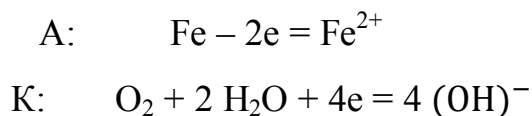
Поєднуючи рівняння катодних та анодних процесів, можна скласти окисно-відновну реакцію, довільне проходження якої зумовлює корозію металу:



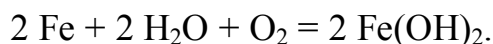
При зміні характеру середовища на нейтральне (водний розчин солей, які не гідролізують, наприклад, KCl , $NaNO_3$, K_2SO_4) виникає такий корозійний гальванічний елемент:



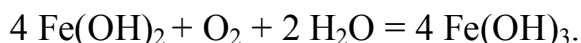
Під час його роботи перебігають наступні електродні процеси:



Сумарна окисно-відновна реакція корозійного процесу має вигляд:



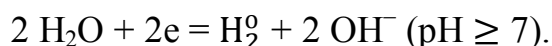
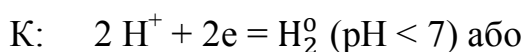
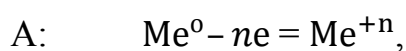
Утворений гідроксид феруму (II) зазнає подальшого окиснення:



Таким чином, корозійні процеси у кисневмісних середовищах супроводжуються поглинанням молекулярного кисню O_2 .

Якщо кисень швидко використовується під час корозії або взагалі відсутній (наприклад, у замкнених системах), корозія здійснюється з виділенням водню H_2 .

У найбільш спрощеному вигляді електродні процеси в корозійних гальванічних системах можуть бути представлені рівняннями:

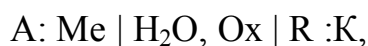


Корозія з виділенням водню можлива, якщо потенціал металічного електрода анодної ділянки менший від потенціалу водневого електрода, який визначає потенціал катодних ділянок:

$$\varphi_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}} < \varphi_{\text{H}^+/\text{H}_2, \text{R}}^{\text{к}} = -0,059 \cdot \text{pH}.$$

Електрохімічна корозія відбувається і у відсутності контакту декількох металів.

Наявні у металі домішки карбідів, нітридів, силіцидів, що є більш стійкими до окиснення, можуть виконувати роль катодів у мікрокорозійних гальванічних елементах, загальна схема яких має вигляд:



де R – домішка, неметалічне включення.

Утворенню мікрокорозійних гальванічних елементів сприяє анізотропія властивостей кристалів металу, а також різниця температур та інших фізичних умов різних ділянок металу, неоднорідність розчину, в якому відбувається корозія (нерівномірність аерації, різниця концентрацій йонів), неоднакова механічна обробка різних ділянок одного й того ж металу. Спільна дія великої

кількості таких мікрокорозійних гальванічних елементів руйнує метал.

5.5.2. Захист металів від корозії

Здійснення корозійних процесів спричинює втрату металічними конструкціями виконувати функціональні властивості. Навіть концентрування корозійних руйнувань на окремих ділянках з ураженням незначної кількості металу робить цілі конструкції непридатними до використання. Досить виникнути незначному ушкодженню у трубопроводі, паровому котлі або хімічній установці, то відразу вся технологічна система стає непридатною до функціонування, внаслідок чого можуть виникнути аварійні ситуації, а обладнання необхідно ремонтувати або замінювати. Окрім того, відшкодування ресурсу металів, втрачених внаслідок їх окиснення, потребує додаткового нарощування продукції чорної металургії більше, ніж на чверть. Тому захист металів від корозії являє собою важливу та складну задачу. Для забезпечення ефективної боротьби з корозією у техніці та господарстві необхідно на основі наукових досліджень виявляти причини та механізми корозії, можливості її попередження та розробляти найбільш досконалі методи запобігання її здійснення.

5.5.2.1. Методи створення ізолюючих покриттів

Оскільки причиною електрохімічної корозії є виникнення та робота корозійних гальванічних елементів, то будь-яке порушення його функціонування буде запобігати руйнуванню металу. Оскільки корозія виникає під час взаємодії металу з оточуючим середовищем, то один з підходів для її запобігання полягає у тому, щоб відділити метал від впливу цього середовища.

В умовах експлуатації багато металів стають досить стійкими до корозії завдяки утворенню на їх поверхні оксидної плівки. Якщо оксидна плівка є суцільною та щільною, то вона пасивує поверхню металу, а тому відділяє

поверхню металу від окиснювальної дії навколишнього середовища. Така природня пасивація деяких металів є достатньо ефективною. Проте, багато металів та сплавів, які характеризуються цінними механічними та іншими фізичними властивостями, мають недостатню корозійну стійкість (наприклад, залізо та його сплави). Задля їх застосування у виробництві є необхідним нанесення на поверхню захисних покриттів, створених на основі органічних матеріалів (фарби, лаки та емалі, полімери, гума); хімічні покриття – штучно створювані поверхневі плівки різного складу (оксидні, фосфатні, нітридні); металічні покриття - створені на поверхні деталі, яка має бути захищеною тонким шаром іншого металу, більш стійкого в умовах експлуатації, ніж метал виробу (хромування, нікелювання, оцинковування, лудіння та ін.).

Ефективна захисна дія покриття, придатного для практичного застосування, має задовольняти ряду вимог. Перш за все, необхідним є те, щоб матеріал покриття був стійким до дії зовнішнього середовища, покриття повинно бути суцільним та добре утримуватись на металічній основі як у стані спокою, так і під час навантажень, та у процесі експлуатації (вигинання, струси, зміна температури). Важливо також відповідно підготувати поверхню металу до нанесення покриття задля забезпечення його ефективної адгезії. Під час створення хімічних покриттів для захисту від корозії є доцільним штучно поліпшувати властивості захисної оксидної плівки на поверхні металу [8]. Так, на поверхні сталевих виробів утворювана хімічно неоднорідна оксидна захисна плівка складається з оксидів FeO , Fe_2O_3 , Fe_3O_4 . Відсотковий вміст цих оксидів, фізичний стан та розміщення на поверхні залежать від різних умов, але у будь-якому випадку плівка, яка безпосередньо контактує з поверхнею металу більш за все є збагаченою ферум(II) оксидом. Задля забезпечення кращого **оксидування** поверхні сталі можна застосовувати сухий спосіб, нагріваючи у печі металічний предмет до 300 - 500°C, а потім охолоджуючи його. У разі здійснення оксидування вологим методом нагрівання виробу відбувається у киплячому лужному розчині натрій нітрату. Штучно створені оксидні плівки –

на відміну природним непомітним тонким плівкам – є добре помітними та, зазвичай, мають синій, коричневий або сірий колір.

Більш ефективним захистом залізних та сталевих виробів від корозії є **фосфатування**. Під час фосфатування металічний предмет занурюють у розчин солі манган дигідрогенфосфату або цинк дигідрогенфосфату ($\text{Mn}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$, $\text{Zn}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$, відповідно). Під час хімічного перетворення, яке здійснюється за участю оксидів феруму та кислих солей, на поверхні металу утворюється щільна тонка плівка ферум(II) фосфату ($\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$), яка здатна протидіяти як хімічним, так і фізичним впливам. Також, захисна фосфатна плівка запобігає виникненню мікрокорозійних гальванічних елементів, оскільки є ефективним електричним ізолятором.

Металічні захисні покриття мають широке застосування для запобігання корозії. Під час нанесення покриття потрібно обирати такий метал, щоб в умовах експлуатації він протидіяв впливу оточуючого середовища значно більше, ніж метал, який потребує захисту. З точки зору хімічної активності це не обов'язково має бути менш активний метал порівняно з металом виробу. Достатньо, щоб метал покриття ефективно пасивувався, тобто на його поверхні більш легко, ніж на металі виробу, утворювалась суцільна щільна плівка оксиду. Основною вимогою до створюваних металічних покриттів є щільне з'єднання з основним металом та відсутність тріщин та пор.

Якщо покриття є суцільним та неушкодженим, то його захисна дія визначається стійкістю поверхневого шару металу. Проте, практично завжди покриття зазнає ушкоджень під час експлуатації, у цьому випадку здатність здійснювати захисну дію можна оцінювати з урахуванням процесів, які проходять під час контакту двох металів різної активності.

Порівнюючи активності металів покриття та виробу, розрізняють анодні та катодні покриття. Активність металу, як типового відновника, оцінюється за значенням стандартного потенціалу металічного електрода. Чим менше значення потенціалу, тим активнішим металом є матеріал цього електрода.

Анодні покриття створюються з металу більш активного (з меншим значенням потенціалу), ніж метал виробу. Прикладом анодного покриття є алюмінієве покриття на поверхні виробу з нікелю (рис. 5.7):

$$\varphi_{\text{Al}^{3+}/\text{Al}}^0 = -1,66 \text{ В} < \varphi_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}}^0 = -0,25 \text{ В} .$$

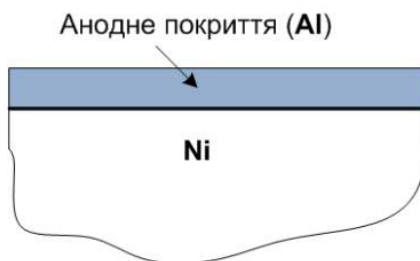


Рис. 5.7. Схематичне зображення анодного покриття

Катодні покриття створюються з металу менш активного (з більшим значенням потенціалу), ніж метал виробу. Прикладом катодного покриття є олов'яне покриття на поверхні виробу з нікелю (рис. 5.8):

$$\varphi_{\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}}^0 = -0,14 \text{ В} > \varphi_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}}^0 = -0,25 \text{ В} .$$

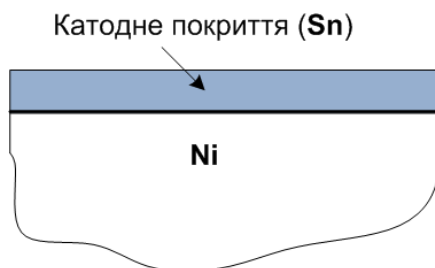


Рис.5.8. Схематичне зображення катодного покриття

У разі неушкодженого покриття корозійне руйнування відбувається повільно за рахунок роботи мікрокорозійних гальванічних елементів, в яких різниця потенціалів катодних та анодних ділянок є незначною.

При ушкодженні шару покриття виникають контактні корозійні гальванічні елементи, під час роботи яких зазнає руйнування більш активний метал, який стає анодом електрохімічної системи. Під час руйнування анодного

покриття воно зберігає захисну дію оскільки окиснюватись буде метал покриття, який є більш активним металом.

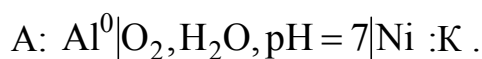
У випадку атмосферної корозії характер середовища є нейтральним ($\text{pH} = 7$). Умова руйнування металу, який є анодом у корозійному ГЕ, підтверджується розрахунком значення потенціалу кисневого електрода на катодних ділянках, зумовленого наявністю O_2 .

Використавши рівняння Нернста для визначення потенціалу кисневого електрода підтверджуємо, що алюміній має руйнуватися в зазначених умовах.

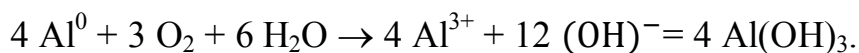
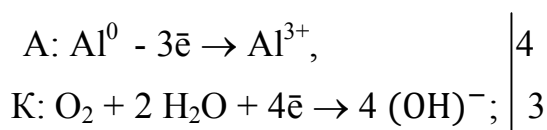
$$\varphi_{\text{Ni}, \text{O}_2/\text{OH}^-}^{\text{K}} = 1,23 - 0,059 \text{ В} \cdot 7 = 0,82 \text{ В},$$

$$\varphi_{\text{Ni}, \text{O}_2/\text{OH}^-}^{\text{K}} > \varphi_{\text{Al}^{3+}/\text{Al}}^{\text{A}} = -1,66 \text{ В}.$$

Схема мікрокорозійного ГЕ:



Електродні процеси та струмоутворююча реакція:



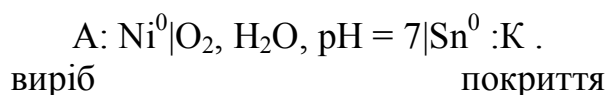
Метал покриття під час корозійного руйнування перетворюється в малорозчинний гідроксид ($\text{Al}(\text{OH})_3$).

Разглянемо випадок **катодного покриття**. У разі ушкодження катодне покриття втрачає свою захисну дію, оскільки окиснюватись буде матеріал виробу, який є більш активним металом:

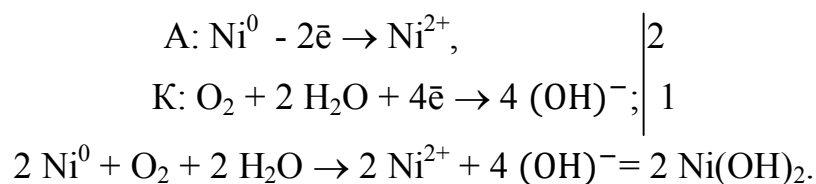
$$\varphi_{\text{Sn}, \text{O}_2/\text{OH}^-}^{\text{K}} = 1,23 - 0,059 \cdot \text{pH} = 1,23 - 0,059 \cdot 7 = 0,82 \text{ В};$$

$$\varphi_{\text{Sn}, \text{O}_2/\text{OH}^-}^{\text{K}} = 0,82 \text{ В} > \varphi_{\text{Ni}^{+2}/\text{Ni}}^{\text{A}} = -0,25 \text{ В}.$$

Схема мікрокорозійного ГЕ:



Електродні процеси та струмоутворююча реакція:



Метал виробу під час корозійного руйнування перетворюється на малорозчинний гідроксид $\text{Ni}(\text{OH})_2$.

Умова руйнування конструкції, що знаходиться в розчині кислоти ($\text{pH}=4$) у безкисневому середовищі виконується, якщо потенціал катодної ділянки, зумовлений наявністю йона H^+ , обчислений для водневого електрода, буде більшим за потенціал металу анода:

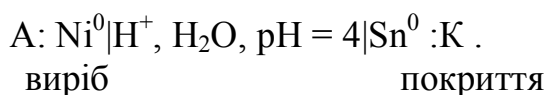
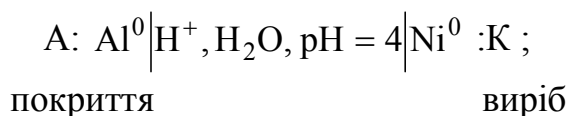
$$\varphi_{\text{Ni}, \text{H}_2/\text{H}^+}^{\text{K}} = -0,059 \cdot \text{pH} = -0,059 \cdot 4 = -0,236 \text{ В};$$

$$\varphi_{\text{Ni}, \text{H}_2/\text{H}^+}^{\text{K}} = -0,236 \text{ В} > \varphi_{\text{Al}^{+3}/\text{Al}}^{\text{A}} = -1,66 \text{ В};$$

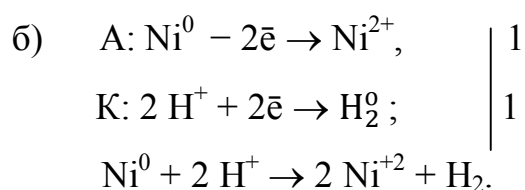
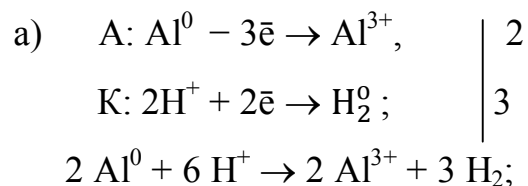
$$\varphi_{\text{Sn}, \text{H}_2/\text{H}^+}^{\text{K}} = -0,059 \cdot \text{pH} = -0,059 \cdot 4 = -0,236 \text{ В};$$

$$\varphi_{\text{Sn}, \text{H}_2/\text{H}^+}^{\text{K}} > \varphi_{\text{Ni}^{+2}/\text{Ni}}^{\text{A}}.$$

Схеми корозійних гальванічних елементів:



Електродні процеси та струмоутворюючі реакції в мікрокорозійних гальванічних елементах у випадку безкисневого середовища можуть бути представлені нижченаведеними рівняннями:



Продуктом корозійного руйнування у разі ушкодження анодного покриття буде сіль алюмінію, а у разі ушкодження катодного покриття – сіль нікелю. На катодних ділянках в обох випадках виділяється газоподібний водень.

5.5.2.2. Зміна активності корозійного середовища

Зменшення швидкості перебігу корозійних процесів можна досягнути за рахунок зменшення агресивності середовища, з яким контактує металічний виріб чи конструкція.

Реалізація таких підходів досягається видаленням кисню (O_2) з води перед доданням її в апарати чи технологічні пристрої. Для цього використовують:

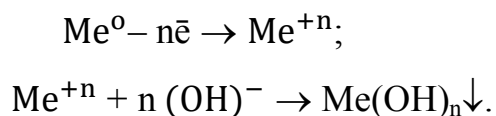
- кип'ятіння розчинів;
- пропускання розчинів, які контактують з металічними поверхнями апаратів, через поглинаючі шари, що містять відновники (Fe , Na_2SO_3 , тощо);
- подавання у розчини струму інертних газів, які вилучають розчинений у воді кисень.

Зменшення дії окисників на катодних ділянках корозійних ГЕ також можна досягти за рахунок збільшення рН розчинів (при цьому здійснюється залужнення розчину). При збільшенні лужності розчинів потенціал катодних ділянок, зумовлений роботою газових кисневого та водневого електродів, значно зменшується.

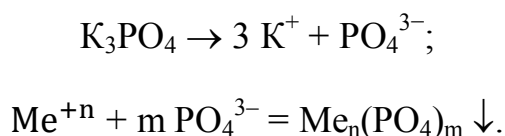
На сьогодні відомими є достатньо багато речовин, присутність яких запобігає корозії або суттєво зменшуює швидкість процесів на анодах і катодах корозійних гальванічних елементів [4].

В залежності від того, проходженню яких перетворень у корозійних ГЕ запобігають інгібітори, їх можна розділити на катодні та анодні.

Анодні інгібітори – розчини лугу (наприклад, NaOH) чи солей, аніони яких можуть утворювати поганорозчинну сполуку (гідроксид або сіль) на поверхні анода під час взаємодії з катіонами металів, що утворилися при руйнуванні металу. Утворення малорозчинних речовин на анодних ділянках корозійних ГЕ призводить до зменшення поверхні металу, який може зазнавати окиснення. Наприклад, введення у розчин лугу може уповільнити процес окиснення металу на анодних ділянках внаслідок утворення на їх поверхні шару малорозчинного гідроксиду:



Аналогічно, використання інгібітора, наприклад, солі калій фосфату, може уповільнити процес окиснення металу на анодних ділянках внаслідок утворення на їх поверхні плівки малорозчинного фосфату металу:



Розчини хроматів або свинцевий сурик, внаслідок своєї окиснювальної дії, можуть сприяти утворенню суцільних нерозчинних оксидних плівок на анодних ділянках локальних корозійних ГЕ, наявність яких перешкоджає подальшому здійсненню анодного процесу.

Катодні інгібітори – найчастіше це органічні речовини – неелектроліти (формальдегід, $(\text{R})_2\text{NH}$ – аміни, деякі алкалоїди; желатина, меркаптани), які вибірково адсорбуються на катодних ділянках корозійних гальванічних елементів, утворюючи моно- чи бімолекулярні шари. Оскільки молекули органічних речовин створюють на поверхні струмонепровідні прошарки, окисник не може одержати електрони на катодних ділянках, тому корозійний процес уповільнюється. Досить часто, окрім інгібіторів, розчинних у воді, більшого застосування для захисту металічних виробів під час їх

транспортування та зберігання знаходять леткі інгібітори. Для цього достатнім є обгорнути вироби у папір чи целофан, попередньо насиченим летким інгібітором. Достатньо випаровування незначної кількості інгібітора для суттєвого уповільнення корозії. На тепер, леткі інгібітори є незамінними для захисту від корозії машин, приладів та деталей, які мають працювати у агресивній атмосфері (наприклад, точні вимірювальні та регулюючі пристрої).

5.5.2.3. Електрохімічні методи боротьби з корозією

Ефективними заходами захисту металів від корозії є також електрохімічні методи, а саме, метод протекторного захисту та метод зовнішнього потенціалу.

Під час здійснення протекторного захисту до металічної конструкції припаюють, чи приєднують, металічним провідником пластину, чи шматок металу, електродний потенціал якого є меншим, ніж потенціал виробу, який потребує захисту (рис. 5.9):

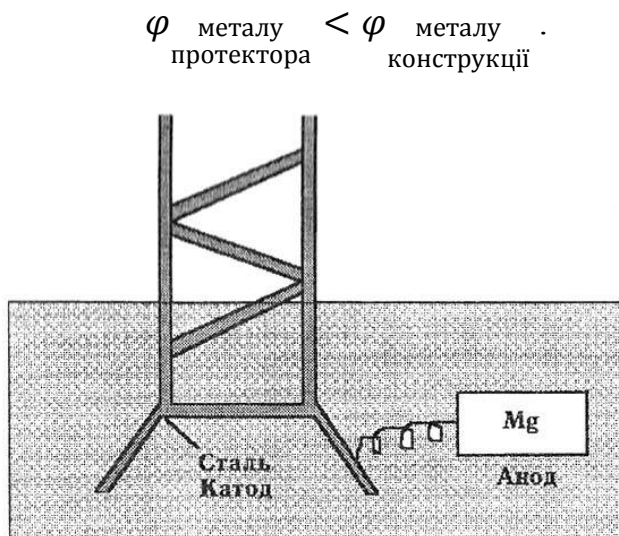


Рис. 5.9. Схематичне зображення протекторного захисту сталевих конструкцій

Створюються умови для виникнення корозійного гальванічного елемента, у якому більш активний метал (протектор) стає катодом, а тому поступово

окиснюється та захищає від руйнування матеріал конструкції, яка стає катодом. Такий спосіб знаходить успішне застосування для захисту металевих веж та корабельних гвинтів у морській воді.

Приклад. Який з металів (Co, Al, Cu) можна використати, як протектор для захисту сталеві конструкції від корозії? Скласти схему корозійного гальванічного елемента та рівняння електродних процесів, які відбуваються під час атмосферної корозії.

Розв'язок. Порівнюючи значення стандартних електродних потенціалів наведених металів (табл.5.5), визначаємо, який з них буде протектором для сталеві конструкції.

Таблиця 5.5.

Me	Fe	Co	Al	Cu
$\varphi_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}}^{\circ}, \text{В}$	-0,44	+0,25	-1,66	+0,34

$$\varphi_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}}^{\circ} > \varphi_{\text{Al}^{3+}/\text{Al}}^{\circ},$$

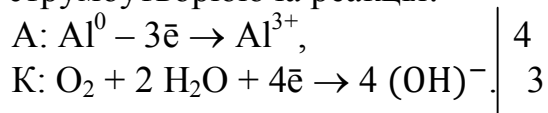
$$\varphi_{\text{Co}^{2+}/\text{Co}}^{\circ} > \varphi_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}}^{\circ} < \varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^{\circ}.$$

За протектор обираємо алюміній, як більш активний метал, ніж залізо.

Схема корозійного ГЕ:



Електродні процеси та струмоутворююча реакція:



Під час використання **методу зовнішнього потенціалу** металева конструкція, або будь-який виріб, приєднується до негативного полюса джерела постійного струму (катодний захист). У якості аноду використовують шматки заліза (рейка, балка, металевий лом) або графітову пластину, які занурюють у розчин, або закопують у ґрунт (рис. 5.10). Матеріал аноду примусово окиснюється, а електрони з анодної поверхні транспортуються до

виробу – катодної ділянки, де здійснюється відновлення окисника з навколишнього середовища. Окисник отримує електрони від джерела струму. При цьому поверхня виробу не зазнає руйнування, а виконує роль посередника при передачі електронів від аноду до окисника.

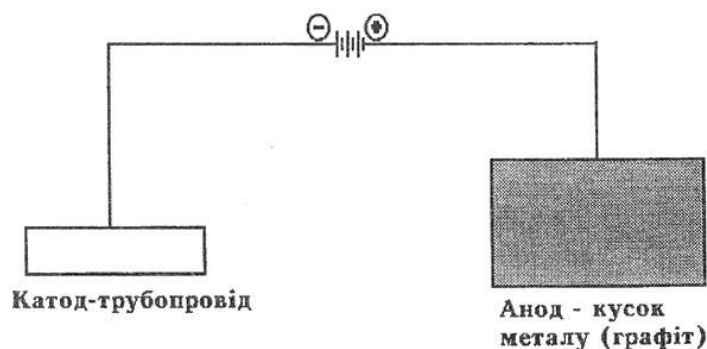


Рис.5.10. Схематичне зображення методу зовнішнього потенціалу для захисту від корозії

Метод зовнішнього потенціалу знаходить успішне застосування для захисту від корозії корпусів підводних човнів, шлюзових воріт водосховищ, трубопроводів.

Завдання до самоконтролю

1. Складіть схеми корозійних ГЕ, що виникають внаслідок конструкційного контакту Ni та Mn, у розчині за $\text{pH} = 5$: а) за наявності кисню, б) у відсутності кисню. Напишіть рівняння електродних процесів та обґрунтуйте розрахунками можливість перебігу корозії. Який з металів зазнає корозійного руйнування ?

2. Поясніть за допомогою розрахунків, чому внаслідок контакту Cd та Cu, корозія відбувається в знекисненому розчині тільки за одного з наведених значень pH : $\text{pH} = 4$, $\text{pH} = 10$. Який з металів кородує? Складіть схему корозійного ГЕ, напишіть рівняння електродних процесів.

3. Обґрунтуйте розрахунками, чому Co кородує у розчині, в якому $\text{pH} = 5,5$ тільки за наявності кисню, а в безкисневому розчині – ні? Складіть

схеми мікрокорозійних гальванічних елементів та напишіть рівняння електродних процесів.

4. У якому середовищі є можливою корозія Sn з виділенням H_2 ? Відповідь обґрунтуйте розрахунком потенціалу катодної системи та складанням рівнянь електродних процесів при функціонуванні корозійних гальванічних елементів.

Яким буде склад продуктів корозії при здійсненні її: а) у розчині $Ca(ClO)_2$ за наявності кисню; б) у розчині за $pH = 5$ за наявності O_2 ?

6. Поясніть причину стійкості до корозії алюмінієвого виробу у вологому повітрі. Як та чому зміниться швидкість корозійних процесів при нанесенні на поверхню металу розчину $Hg(NO_3)_2$? Відповідь обґрунтуйте, враховуючи вплив продуктів гідролізу солі на стійкість оксидної плівки металу та можливість окисно-відновної взаємодії розчину солі з металом.

7. Який з металів: цинк, магній, хром – доцільніше використати як протектор для захисту від корозії виробів із заліза і чому? Складіть схему ГЕ за участю обраного вами металу, що виникає при атмосферній корозії. Який метал руйнується? На поверхні якого металу відбувається процес відновлення? Запишіть рівняння електродних процесів.

8. Виріб із заліза вкритий хромом. Яке це покриття – анодне чи катодне? Який метал кородує при ушкодженні покриття: а) у розчині KNO_3 за наявності кисню; б) у знекисненому розчині $AlCl_3$? Складіть схеми корозійних ГЕ та запишіть рівняння електродних процесів.

9. При ушкодженні покриття, яким вкритий сталевий (із заліза) виріб, кородує покриття. Запропонуйте метал, який можна використати у якості такого покриття. Відповідь обґрунтуйте. Складіть схему корозійного ГЕ, що виникає у вологому повітрі. Запишіть рівняння електродних процесів.

10. Дві залізні пластини, одна з яких частково вкрита оловом, а інша – міддю, знаходяться у вологому повітрі. На якій з пластин швидше з'являється іржа і чому? Складіть схеми корозійних ГЕ. Запишіть рівняння анодного та катодного процесів. Вкажіть склад продуктів корозії.

11. Чи буде здійснюватись корозія цинку:

а) у водному розчині, в якому концентрація хлоридної кислоти становить 10^{-4} моль/л у відсутності кисню; б) у розчині NaCH_3COO у контакті з O_2 ; в) у вологому повітрі ?

В якому з розглянутих випадків корозія здійснюється інтенсивніше? Відповідь обґрунтуйте розрахунками потенціалів катодних процесів корозійних ГЕ та наведенням рівнянь електродних процесів при проходженні корозії.

12. Виріб з Cd вкрито оловом. Який з металів зазнає корозійного руйнування під час ушкодження покриття? Наведіть схеми корозійних ГЕ, які утворюються, напишіть рівняння анодного та катодного процесів під час корозії: а) у кислому ґрунті; б) у вологому повітрі.

5.5.3. Хімічні властивості металів

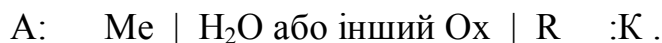
Метали та їх сплави – важливі конструкційні матеріали. Для оцінки хімічної стійкості цих матеріалів необхідно знати їх властивості та поведінку у різних середовищах. Розглянемо ці питання на основі теорії окисно-відновних процесів.

Всі метали є відновниками, що обумовлено особливістю будови їх атомів. Активність атомів металу, як відновників, буде виявлятися тим яскравіше, чим меншим є електродний потенціал $\varphi_{\text{Me}^{+n}/\text{Me}}^0$, на якому встановлюється окисно-відновна рівновага за участю атомів металу і його йонів.

Особливості поведінки металів у вологому повітрі та під дією агресивних газів-окисників детально були розглянуті у розділі « Корозія металів».

Водночас, металічні конструкції в умовах експлуатації зазнають руйнування у водних розчинах, в яких характер середовища може бути як кислотним, так і лужним. Тому, під час оцінки хімічної стійкості металічних конструкцій необхідно мати уяву щодо можливої взаємодії металів з водою, розчинами кислот та лугів. При цьому механізм руйнування металів може бути

представлений з опису роботи мікрокорозійних гальванічних елементів, які утворюються на поверхні металічного виробу, загальна схема яких має вигляд:

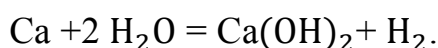


Під дією води окиснюються метали, електродний потенціал яких є меншим, ніж потенціал водневого електрода у нейтральному середовищі за рівноважної концентрації йонів H^+ , що складає 10^{-7} моль/л :

$$\varphi_{\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2, R}^K = -0,059 \cdot \text{pH} = -0,059 \cdot 7 = -0,41 \text{ В} > \varphi_{\text{Me}^{+n}/\text{Me}}^a.$$

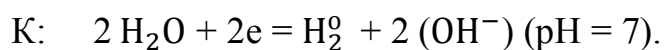
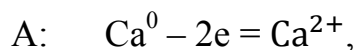
Отже, зазначена електрохімічна умова є дійсною для всіх металів, починаючи з лужних до кадмію включно. Проте, наведені розрахунки визначають лише принципову можливість здійснення процесів, але не підтверджують їх реальне проходження. В дійсності існують кінетичні обмеження, які перешкоджають реалізації такої можливості, а в деяких випадках цілком її виключають. Поверхня практично всіх металів, що перебувають на повітрі вкривається плівкою оксидів, внаслідок чого може суттєво змінюватись поведінка металу. Відповідно до значень електродних потенціалів, метали Be, Mg, Al, Ti, Cr, Zn та інші повинні реагувати з водою. Однак, поверхневі оксидні плівки виключають можливість такої взаємодії, оскільки ці оксиди є нерозчинними у воді. Наприклад, щільна та еластична плівка Al_2O_3 охороняє метал від контакту з довкіллям та обумовлює хімічну стійкість алюмінію. Цей метал не реагує з водою за звичайних температур. Нерозчинність плівки TiO_2 як у воді, так і у розведених розчинах кислот та лугів, обумовлює високу хімічну стійкість титану.

Тому, з водою за звичайних умов реагують лужні та лужно-земельні метали, оксиди яких є розчинними у воді, тому поверхня металу активно руйнується:



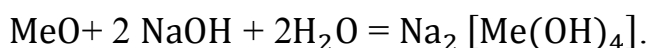
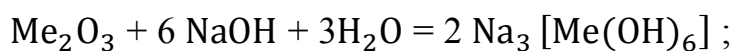
Відповідно до механізму здійснення взаємодії, на анодних ділянках корозійних гальванічних елементів проходить окиснення атомів металу, а на катодних

ділянках здійснюється відновлення молекул води, що може бути відображено наступними рівняннями перетворень:

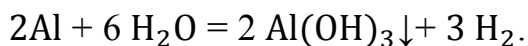


Метали будуть взаємодіяти з розчинами лугів, якщо оксид металу має амфотерний характер, наприклад: Al, Cr, Sn, Pb, Zn, Be.

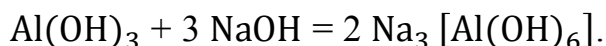
У лужному розчині спочатку здійснюватиметься реакція під час якої оксид металу перетворюється у розчинну комплексну сіль відповідно до наведеної нижче схеми:



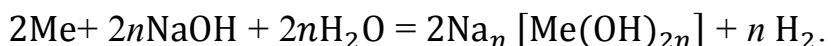
Надалі поверхня металу активно руйнується під дією води з утворенням малорозчинного гідроксиду та газу водню. Наприклад, процес розчинення алюмінію у лужному розчині відображає наступне рівняння реакції:



Причому, розчинення утвореного амфотерного гідроксиду у надлишку лугу пришвидчує руйнування металу:



В узагальненому вигляді взаємодія металів з водними розчинами лугів описується сумарним рівнянням реакції:



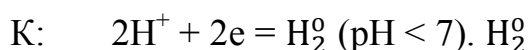
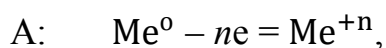
Метали повинні були б окиснюватись під дією молекул води у лужному середовищі за концентрації йонів $[\text{OH}^-] = 1 \text{ моль/л}$ (відповідно, $\text{pH} = 14$), якщо буде виконуватись нижчезазначена умова:

$$\varphi_{\text{Me}^{0}/\text{Me}}^{0} < \varphi_{\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2, \text{R}}^{\text{K}} = -0,059 \cdot \text{pH} = -0,059 \cdot 14 = -0,826 \text{ В}.$$

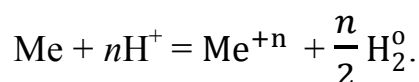
Однак, утворення комплексних гідроксоаніонів значно полегшує окиснення багатьох металів, оскільки потенціали систем $\varphi_{[\text{Me}(\text{OH})_{2n}]^{m-}/\text{Me}}^0$ є значно

меншими порівняно з стандартними потенціалами металічних електродів $\varphi_{\text{Me}^{+n}/\text{Me}}^0$.

Якщо метал знаходиться у розчині кислот слабких окисників HCl, HBr, CH₃COOH, H₂SO₄(розв.), H₂S, в молекулах яких роль окисника виконує йон Гідрогену H⁺, то на анодних ділянках корозійних гальванічних елементів проходить окиснення атомів металу, а на катодних ділянках здійснюється відновлення йона Гідрогену, що може бути відображено наступними рівняннями перетворень:



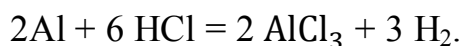
Сумарне рівняння окисно-відновної реакції:



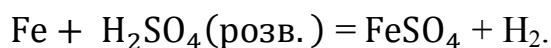
З розчинами кислот, слабких окисників, реагують тільки ті метали, які мають від'ємне значення електродного потенціалу, оскільки максимальне значення потенціалу катодної системи за концентрації 1 моль/л йонів окисників H⁺ становить нуль:

$$\varphi_{\text{H}^+/\text{H}_2, \text{R}}^{\text{K}} = -0,059 \cdot \text{pH} = -0,059 \cdot 0 = 0 \text{ В} > \varphi_{\text{Me}^{+n}/\text{Me}}^{\text{a}}.$$

Відповідно до наведеної схеми, під час взаємодії металів з кислотами слабкими окисниками утворюється сіль металу та газ водень:



Якщо метал утворює йони різного заряду, наприклад (Fe³⁺; Fe²⁺; Cr³⁺; Cr²⁺; Ti³⁺; Ti⁺), то продуктом взаємодії металу з розчином кислоти-окисника буде сіль з меншим зарядом катіону металу, наприклад:

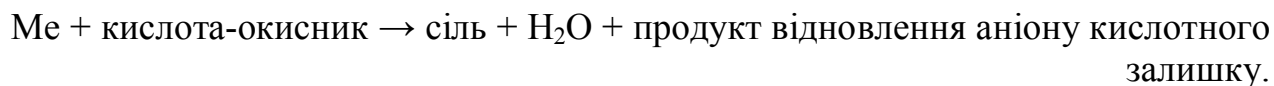


До кислот-окисників відносяться розведена та концентрована HNO₃, концентрована H₂SO₄. В молекулах цих кислот окисниками є атоми

кислотоутворюючих елементів N^{+5}, S^{+6} в аніонах кислотних залишків. Оскільки максимальне значення потенціалу катодної системи за концентрації 1 моль/л аніонів окисників характеризується додатнім значенням:

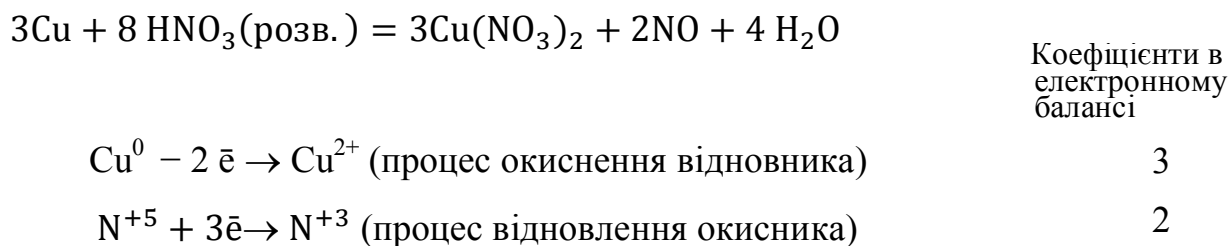
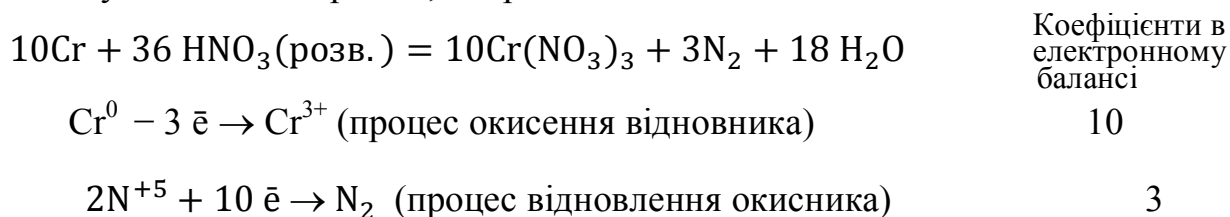
$$\varphi_{NO_3^-, H^+ / NO_2, NO, N_2}^0 > 0; \quad \varphi_{SO_4^{2-}, H^+ / SO_2, S, H_2S}^0 > 0,$$

тому з кислотами – окисниками реагує більшість металів, в тому числі й метали, що мають додатне значення електродного потенціалу, $\varphi_{Me^{+n}/Me}^0 > 0$: Cu, Ag, Hg. В цих реакціях водень ніколи не виділяється, а взаємодія здійснюється відповідно до нижче наведеної схеми:

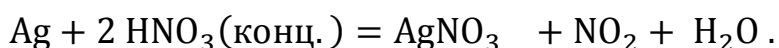


При взаємодії активних металів з розведеною нітратною кислотою продуктом відновлення є N_2O або N_2 , при взаємодії малоактивних металів – NO : чим активнішим є метал, тобто чим менший електродний потенціал металу, тим більше електронів приєднують атоми Нітрогену. Активними умовно вважають метали, стандартний потенціал яких $\varphi_{Me^{+n}/Me}^0 < -0,7$ В.

Якщо метал утворює йони різного заряду, наприклад ($Fe^{3+}; Fe^{2+}; Cr^{3+}; Cr^{2+}; Ti^{3+}; Ti^{+}$), то продуктом взаємодії з розчином кислот-окисників буде катіон металу з більшим зарядом, наприклад:



Концентрована нітратна кислота незалежно від активності металу відновлюється з утворенням NO_2^{+4} :



Коефіцієнти в
електронному
балансі

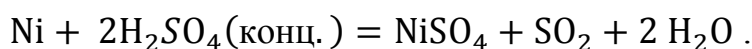


1

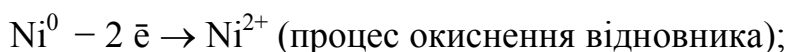


1

Малоактивні метали відновлюють концентровану сульфатну кислоту до SO_2^{+4} , активні – до S^0 або до H_2S^{-2} .



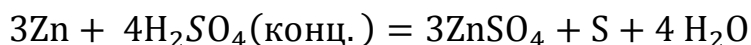
Коефіцієнти в
електронному
балансі



1



1



Коефіцієнти в
електронному
балансі

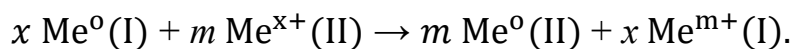


3



1

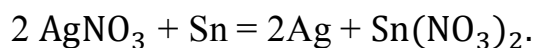
Метали можуть виявляти відновлювальні властивості по відношенню до катіонів солей інших металів. У загальному вигляді взаємодія такого типу може бути представлена наступним чином:



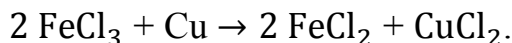
Відповідно до наведеної схеми перетворення більш активний метал $\text{Me}^0(\text{I})$ (з меншим електродним потенціалом) витісняє менш активний метал $\text{Me}^0(\text{II})$ (з більшим електродним потенціалом) з розчину його солі. Тобто, здійснення взаємодії наведеного типу є можливою за виконання умови:

$$\varphi_{\text{Me}^{m+}/\text{Me}(\text{I})}^0 < \varphi_{\text{Me}^{x+}/\text{Me}(\text{II})}^0.$$

Прикладом такої взаємодії є окиснення металічного олова під дією розчину аргентум нітрату:



Проте, не завжди катіон металу, виявляючи властивості окисника, відновлюється до металу. Так, під час взаємодії міді з розчином ферум(III) хлориду утворюється продукт відновлення – сіль FeCl_2 :



Наведене рівняння реакції відображає сутність процесу травлення оміднених плат при виготовленні друкованих схем у радіотехніці. Взаємодія є можливою, оскільки потенціал системи окисно-відновного електроду, на якому присутній окисник йон Fe^{3+} є більшим за потенціал мідного електроду:

$$\varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 = 0,34 \text{ В} < \varphi_{\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+}/\text{Pt}}^0 = 0,77 \text{ В}.$$

Здійснення взаємодії з утворенням заліза, як продукту відновлення солі FeCl_3 є неможливим, оскільки

$$\varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 = 0,34 \text{ В} > \varphi_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}}^0 = -0,04 \text{ В}.$$

Завдання до самоконтролю

1. З водними розчинами яких речовин реагує металічний цинк: KOH , K_2SO_4 , NiSO_4 , H_2SO_4 розв., H_2SO_4 конц.? Складіть рівняння відповідних реакцій, розставте коефіцієнти методом електронного балансу. Вкажіть атом-окисник та атом-відновник.

2. Один з металів: срібло, олово – взаємодіє з розчином лугу та хлоридною кислотою HCl . Обидва метали розчиняються у розведеній нітратній кислоті HNO_3 . Складіть рівняння реакцій, розставте коефіцієнти методом електронного балансу, вкажіть атом-окисник та атом-відновник. Чи взаємодіють ці метали з розчином $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$?

3. Наведіть будь-який метал, що не реагує з розчином лугу, а при його взаємодії з розведеною HNO_3 продуктом відновлення є азот, з розведеною H_2SO_4 – водень, з концентрованою H_2SO_4 – сірководень H_2S . Складіть

рівняння реакцій, розставте коефіцієнти методом електронного балансу. Запропонуйте реакцію добування гідроксиду цього металу та вкажіть його хімічний характер.

4. Металічні цинк та кадмій розчинили у розведений HNO_3 . Складіть рівняння реакцій, розставте коефіцієнти методом електронного балансу. До отриманих розчинів додали надлишок розчину NaOH . В одному з розчинів утворився осад, а в іншому утворений осад у надлишку лугу розчинився. Складіть рівняння реакцій.

5. Чи взаємодіють ртуть та кобальт: а) з розчином NaOH ; б) з хлоридною кислотою HCl ; в) з розведеною HNO_3 ; г) з концентрованою HNO_3 ? Складіть рівняння, розставте коефіцієнти відповідних реакцій методом електронного балансу. Назвіть атоми-окисники та атоми-відновники.

6. Визначте, який з наведених металів – мідь, свинець, марганець:

а) реагує з розчином лугу та з розведеною сульфатною кислотою; б) який реагує з розведеною сульфатною кислотою, але не розчиняється у водному розчині лугу; в) не взаємодіє з розведеною сульфатною кислотою і як він відноситься до розведеної та концентрованої нітратної кислот. Складіть рівняння відповідних реакцій та розставте коефіцієнти методом електронного балансу.

7. Який з металів – Sn чи Mn , взаємодіє з розчином лугу? Як обидва метали відносяться до розведених сульфатної та нітратної кислот? Чи будуть взаємодіяти ці метали з розчином $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$? Складіть рівняння відповідних реакцій та розставте коефіцієнти методом електронного балансу. Вкажіть атом-окисник та атом-відновник.

6. БУДОВА АТОМІВ

Відповідно до основних положень атомно-молекулярного вчення атом являє собою найменшу хімічно неподільну частинку хімічного елемента, що є носієм його хімічних властивостей. Сучасні уявлення про складну структуру атомів були започатковані на межі XIX-XX сторіччя на основі експериментальних досліджень Дж.Томсона, Е.Резерфорда, А.Беккереля (відкриття катодних, анодних та рентгенівських променів, фотоелектричного ефекту, явища радіоактивності). Відповідно до одержаних експериментальних даних було встановлено, що атом - це електронетральна мікросистема, діаметр якої становить 10^{-10} м, до складу його входять елементарні частинки – протони, нейтрони та електрони.

Принципово нова, планетарна гіпотеза будови атома англійського фізика Е.Резерфорда (1911р.) була першою експериментально обґрунтованою моделлю, на основі якої в подальшому були розроблені сучасні підходи до опису його структури. Згідно з планетарною моделлю, в центрі атома знаходиться ядро – позитивно заряджена частина атома, діаметр якої становить 10^{-15} м, де зосереджена основна маса атома (до 99,9%). Ядро складається з нуклонів – протонів та нейтронів. Протон – це елементарна частинка з масою спокою $1,6738 \cdot 10^{-27}$ кг (1,0073 а.о.м.) і позитивним зарядом, абсолютне значення якого становить $1,6 \cdot 10^{-19}$ Кл, або «1» в одиницях елементарного електричного заряду. Позначення протона: p_1^+ . Нейтрон – це електронейтральна елементарна частинка з масою спокою $1,67495 \cdot 10^{-27}$ кг (1,0087 а.о.м.). Позначення нейтрона: n_0^0 .

Заряд ядра (число протонів у ядрі атома) дорівнює порядковому номеру хімічного елемента в періодичній системі. Це головна кількісна характеристика, яка визначає індивідуальність цього елемента.

Частина навколоядерного простору, в якій безперервно рухаються електрони – електронна оболонка атома, її розміри визначають розміри атомів.

Електрон – це елементарна частинка з масою спокою $9,1095 \cdot 10^{-31}$ кг ($1/1836$ а.о.м.) і негативним зарядом, абсолютне значення якого становить $1,6 \cdot 10^{-19}$ Кл.

Заряд електрона прийнятий за одиницю елементарного електричного заряду. В цих одиницях заряд електрона « -1 ». Позначення електрона: \bar{e} . Заряди електрона та протона мають однакове абсолютне значення та протилежні знаки (-1 і $+1$).

В електронейтральному атомі число електронів в електронній оболонці створює негативний заряд, який дорівнює позитивному заряду ядра, що відповідає числу протонів.

Маса атома складається з мас протонів, нейтронів та електронів. Але, оскільки маса електрона менша у 1836 разів за масу протона та менша за масу нейтрона у 1840 разів, тому внесок маси електронів у масу атома дуже незначний (не більше за $0,1 - 0,01\%$). Отже, можна вважати, що маса атома практично дорівнює масі ядра і, коли вона визначається в атомних одиницях маси, дорівнює відносній атомній масі. Мінімальний запас енергії атома з урахуванням всіх типів взаємодії між елементарними частинками, які наявні в ньому (\bar{e}, n_0^1, p_1^1) відповідає його стаціонарному стану.

Для опису структури електронних оболонок атома є недостатніми уявлення і закони класичної фізичної теорії. Принципово новий підхід до розгляду законів руху та взаємодії мікрочастинок у силових полях базується на врахуванні виявлення ними двоїстої корпускулярно-хвильової природи та принципів квантової механіки. Базові підходи цієї теорії були створені у 1924-1926 рр. Л.де Бройлем, В.Гейзенбергом, П.Діраком.

Відповідно до цих підходів, електрони рухаються перебуваючи в зоні простору (енергетичний рівень), на деякій відстані від ядра та мають незмінний запас енергії, який залежить від віддаленості від ядра. Можливі енергетичні стани електрона в атомі дискретні. Але не можна стверджувати, що електрон

перебуває на якомусь конкретному рівні, оскільки існує відмінна від нуля ймовірність перебування його в кількох станах. У цьому полягає зміст одного з найважливіших принципів квантової механіки – принципу суперпозиції станів, відповідно до якого за наявності сукупності можливих станів електрон одночасно може перебувати в усіх цих станах. Водночас, ймовірність перебування електрона в конкретних станах різна.

Отже, точна локалізація електрона в атомі є неможливою ще й тому, що відповідно до гіпотези французького фізика Луї де Бройля (1924 р.) електрон, як і всі частинки з масою спокою під час руху виявляють не тільки корпускулярні, але водночас й хвильові властивості.

Відповідно до рівняння де Бройля довжина хвилі, яка супроводжує рух об'єкта є обернено пропорційною його імпульсу:

$$\lambda_e = \frac{h}{mv} = \frac{6,63 \cdot 10^{-34} \text{ Дж} \cdot \text{с}}{9,1 \cdot 10^{-31} \text{ кг} \cdot 6 \cdot 10^6 \text{ м/с}} = 1,2 \cdot 10^{-10} \text{ м}, \quad (6.1)$$

де λ_e – довжина хвилі, м; h – стала Планка, Дж·с; m – маса частинки, кг; v – швидкість руху, м/с.

Довжина хвилі λ_e , що супроводжує рух електрона співставна з розміром атома, тому не можна нехтувати хвильовими властивостями електрона, описуючи його поведінку.

Гіпотезу де Бройля щодо хвильової поведінки електронів у 1927 р. було експериментально підтверджено К.Девіссоном, Л.Джермером і також Дж.Томпсоном, П.Тартаковським. Вони виявили дифракцію електронів під час їх руху з великою швидкістю на кристалічній ґратці металів, схожу на дифракцію рентгенівського випромінювання. Такий ефект є можливим, оскільки довжина хвиль, які виникають під час руху електронів є співмірними з міжатомними відстанями в кристалах металів.

Незважаючи на те, що електрони виявляють хвильові властивості, вони не перестають бути матеріальними частинками, тому що заряд їх і маса ніколи не

розділяються. Дуалізм хвиля-частинка є проявом єдності різних форм існування матерії – речовини і поля.

Дуалізм поведінки електрона, якому притаманні властивості як частинки, так і хвилі спричинює те, що втрачають свій звичайний зміст поняття траєкторія та локалізація місця знаходження мікрооб'єкта.

У 1927 р. німецький фізик В.Гейзенберг сформулював принцип невизначеності. Він проголошує існування принципових неточностей при визначенні деяких характеристик мікрочастинок і вказує межі застосування понять до квантової механіки для опису об'єктів мікросвіту. Неточність Δx значення координати по осі, пов'язана з неточністю Δp_x визначення складової імпульсу електрона співвідношенням невизначеності Гейзенберга:

$$\Delta x \cdot \Delta p_x \geq \frac{h}{2\pi}, \quad (6.2)$$

де h – стала Планка, Дж·с.

З наведеного співвідношення випливає, що чим точнішим є визначення координати (чим менше Δx), тим більша невизначеність імпульсу (тим більше Δp_x) і навпаки. Аналіз даної закономірності доводить, що принципово не існує можливість точно визначити для об'єктів мікросвіту координату й імпульс, енергію частинки і час її вимірювання. Тому, під час опису поведінки електрона в атомі вступають в дію квантові закони, які дають ймовірні, а неоднозначні результати, а тому електрон може перебувати у будь-якій частині атомного простору проте з різною ймовірністю.

У зв'язку з наявністю хвильових властивостей у електрона поведінка його повинна описуватись хвильовим рівнянням, як і поведінка звукових та світлових хвиль.

Австрійський вчений Ервін Шредінгер ввів хвильову функцію $\psi(x, y, z)$ [псі-функція] як модель хвильового процесу, що пов'язаний з рухом електрона в атомі водню. Хвильова функція згідно з квантово-механічними уявленнями

являє собою одну з основних характеристик електрона під час його руху. За своїм змістом ψ -функція визначає закон зміни амплітуди просторового хвильового руху стоячої хвилі. Під час розповсюдження таких хвиль у обмеженому об'ємі простору залишається незмінною енергія системи, що задовольняє опису стаціонарного стану атома. За допомогою ψ -функції розрахунковими методами одержують інформацію про можливий енергетичний стан електрона в атомі водню та оцінюють ймовірність його перебування в різних точках навколо ядра.

Ймовірність (W) перебування електрона в елементі об'єму навколо ядра dV пропорційна квадрату модуля хвильової функції:

$$W \sim |\psi|^2 dV. \quad (6.3)$$

Наочний розподіл ймовірних місць перебування електрона у просторі навколо ядра створює квантово-механічну модель його стану – *електронну хмару* (рис. 6.1.).

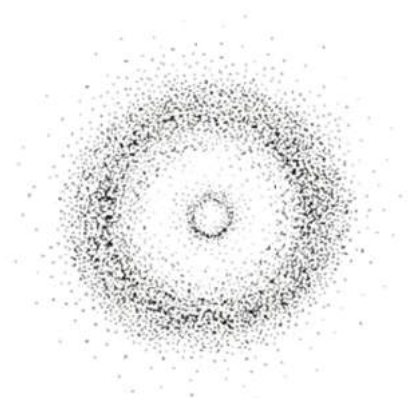


Рис. 6.1. Електронна хмара атома Гідрогену з нерівномірною густиною

Основним рівнянням квантової механіки є хвильове рівняння Шредінгера:

$$\hat{H}\psi = E_i \Psi_{nl m_l}, \quad (6.4)$$

де \hat{H} – оператор Гамільтона – послідовність математичних операцій, здійснення яких дозволяє одержати дозволені енергетичні стани електрона в

атомі Гідрогену, E_i — дискретні значення енергії електрона (власні значення оператора Гамільтона); $\Psi_{nl m_l}$ — набір власних функцій оператора Гамільтона з вказаним набором трьох **квантових чисел**, які називають **атомними орбіталями (АО)**.

Схематично АО позначають символом \square .

$$AO \cong \Psi_{nl m_l}.$$

АО описують граничну поверхню навколо ядра, в межах якої зосереджено не менше 95% електричного заряду електрона як хвилі та ймовірність зустрічі з електроном як з частинкою складає не менше 95%.

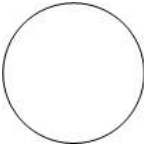

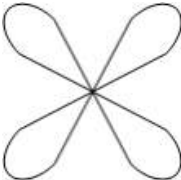
Головними характеристиками АО є **енергія, форма, просторова орієнтація**, які визначаються переліком можливих комбінацій трьох квантових чисел. Інформативність кожного квантового числа та їх можливі значення наведені у табл. 6.1, 6.2.

Атомні орбіталі з однаковим значенням головного квантового числа n утворюють **енергетичний рівень**; головне квантове число набуває значень ряду цілих чисел від 1 до нескінченності ($n=1, 2, 3, 4, \dots, \infty$). В межах енергетичного рівня АО мають приблизно однаковий запас енергії та розмір.

Енергетичний рівень складається з визначеного переліку **енергетичних підрівнів**, *чисельність яких задає сукупність значень орбітального числа l* . Воно може набувати цілочисельних значень від 0 до $(n - 1)$. Кожному значенню орбітального квантового числа відповідає орбіталь певної форми. Часто типи підрівнів позначають літерами: s -, p -, d -, f - підрівні.

Енергетичний підрівень — це сукупність орбіталей з однаковою енергією та формою, тобто певними сталими значеннями головного та орбітального квантових чисел n і l . Орбітальні квантові числа представлені в табл. 6.1.

Таблиця 6.1. Орбітальне квантове число

Чисельне значення l	0	1	2	3
Позначення підрівнів літерами	s	p	d	f
Форма АО				Восьми-пелюсткова конфігурація

Число АО підрівня за певного значення l визначається набором значень магнітного квантового числа m_l (дивись табл.6.2). Число m_l залежить від l і набуває значення цілих чисел у межах $\pm l$, включаючи 0. Кожне значення m_l задає варіант просторового розміщення АО.

Таблиця 6.2. Магнітне квантове число

Тип підрівня	Можливі значення m_l (число АО у підрівні)	Хвильові функції $\Psi_{nl m_l}$, що описують АО
$s, l = 0$	0 (одна АО)	Ψ_{100}
$p, l = 1$	- 1, 0, + 1 (три АО)	$\Psi_{n1-1}, \Psi_{n10}, \Psi_{n11}$
$d, l = 2$	- 2, - 1, 0, 1, 2 (п'ять АО)	$\Psi_{n2-2}, \Psi_{n2-1}, \Psi_{n20},$ Ψ_{n21}, Ψ_{n22}

Так, за $l = 0$ існує одне значення $m_l = 0$. Це означає, що s-орбіталь має одну орієнтацію відносно трьох осей координат (рис. 6.2.). Отже, s-підрівень складається з однієї орбіталі.

За $l = 1$ існують три можливих значення m_l : - 1, 0, + 1. Це означає, що p-орбіталі мають три орієнтації в просторі – за координатними осями x, y, z (рис.6. 2), тому p-підрівень містить три АО. Відповідно для d-підрівня ($l = 2$) існують п'ять можливих значень для m_l : - 2, - 1, 0, + 1, + 2, тому d-підрівень

включає 5 АО. В межах f -підрівня ($l = 3$) існують 7 можливих значень магнітного квантового числа, а тому такою ж самою є і чисельність орбіталей у f -підрівні. Орбіталі в межах підрівня мають однакову енергію, та за визначенням є виродженими.

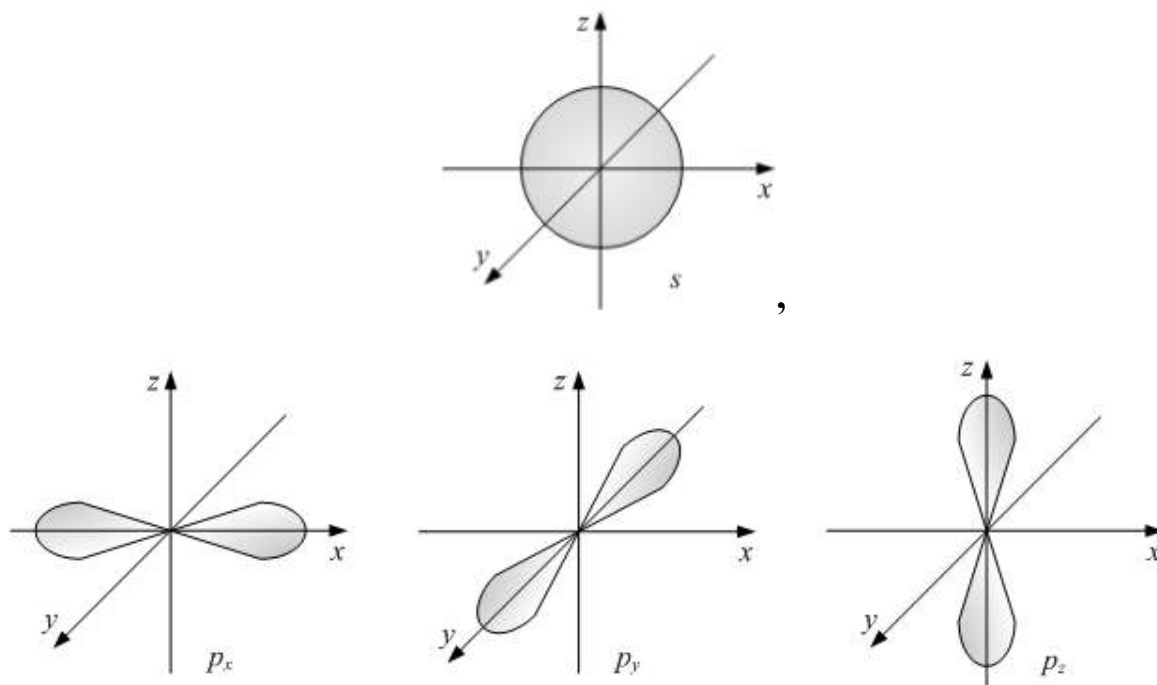


Рис. 6.2. Форми і просторова орієнтація s- та p-орбіталей

6.1. Електронна оболонка атомів. Правила розподілу електронів на енергетичних рівнях і підрівнях

Формування електронної оболонки атома відбувається за трьома принципами: **принципом Паулі, правилом Гунда, правилом Клечковського** (принципом мінімуму енергії).

Стан електрона в атомі визначають чотири квантових числа, де n , l , m_l – характеризують АО, а m_s – спінове – визначає можливу напрямленість вектора власного магнітного моменту електрона відносно напрямленості вектора власного магнітного моменту ядра атома.

Можливі значення m_s : $+1/2$ та $-1/2$.

Електрон з певним спіновим числом на АО позначається:

$\boxed{\uparrow}$ або $\boxed{\downarrow}$.

6.1.1. Принцип Паулі

В атомі не може бути двох електронів з однаковим набором чотирьох квантових чисел.

Наслідок: Місткість кожної АО – два електрони з різними значеннями m_s . Наприклад, дані представлені в табл. 6.3 характеризують квантовомеханічний стан двох електронів на $3s$ підрівні, у яких в наборі 4 квантових чисел будуть співпадати головне, орбітальне та магнітне число, що характеризує АО, проте іншим буде значення спінового числа.

Таблиця 6.3. Квантові числа електронів $3s$ підрівня

$3s^2$ підрівень заповнений електронами	Квантові числа			
	n	l	m_l	m_s
I електрон	3	0	0	$+\frac{1}{2}$
II електрон	3	0	0	$-\frac{1}{2}$

Орбіталь з двома електронами, які мають різні значення спінових чисел схематично зображається таким чином:

$\boxed{\uparrow\downarrow}$.

6.1.2. Правило Гунда

Під час заповнення електронами вироджених АО за абсолютною величиною сумарне значення спінового квантового числа має бути максимальним. Наприклад, для тричі виродженого р-підрівня згідно з правилом Гунда для трьох електронів заповнимо АО:



Послідовність заповнення енергетичних підрівнів електронами у багатоелектронному атомі відповідає виконанню **принципу найменшої енергії**: доки не заповниться підрівень з меншим запасом енергії, до тих пір не буде заповнюватись підрівень з більшим енергетичним запасом.

Послідовність підрівнів у порядку зростання енергій для багатоелектронних атомів, яку визначають за **правилом Клечковського** наведено в табл. 6.4.

Таблиця 6.4. Розташування рівнів та підрівнів у порядку зростання енергії

Зростання енергії електрона	Одноелектронний атом Гідрогену				Багатоелектронні атоми
	Підрівень	n	l	$n + l$	Правило Клечковського (принцип мінімуму енергії): Рівні та підрівні атомів заповнюються електронами у порядку зростання суми головного і орбітального квантових чисел ($n+l$). За однакового значення суми ($n+l$) для двох підрівнів першим заповнюється підрівень з меншим значенням головного квантового числа n .
	1s	1	0	1	
	2s	2	0	2	
	2p	2	1	3	
	3s	3	0	3	
	3p	3	1	4	
	3d	3	2	5	
	4s	4	0	4	
	4p	4	1	5	1s 2s 2p 3s 3p 4s 3d 4p 5s 4d 5p 6s 4f 5d 6p
	4d	4	2	6	
	4f	4	3	7	
	5s	5	0	5	
	5p	5	1	6	
	5d	5	2	7	
	5f	5	3	8	
	5g	5	4	9	

6.2. Електронні конфігурації атомів.

Будову електронних оболонок атомів відображають за допомогою електронних конфігурацій або електронних формул. Електронні конфігурації атомів – це умовне зображення розподілу електронів по орбіталях на енергетичних рівнях і підрівнях.

При цьому великою цифрою (відповідно до значення головного квантового числа) позначається номер енергетичного рівня в складі якого знаходиться атомна орбіталь. Латинські літери позначають тип енергетичного підрівня (відповідно до значення орбітального числа), а маленька цифра над літерою праворуч вказує число електронів на цьому підрівні.

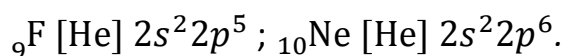
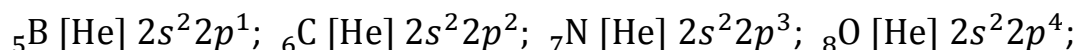
Проаналізуємо будову електронних оболонок атомів. Найпростішою є структура електронної оболонки атома Гідрогену ${}_1\text{H}$, в якого протонне число (заряд ядра атома) становить 1. Конфігурація $1s^1$ ілюструє, що єдиний неспарений електрон атома Гідрогену розміщується на атомній орбіталі s - підрівня першого енергетичного рівня, запас енергії якого є найменшим (відповідно до найменшої суми $(n + l = 1)$). В атомі інертного газу гелію ${}_2\text{He}$ у електронній оболонці присутні два електрони, які відповідно до принципу Паулі мають різні значення спінових чисел (спарені електрони). Конфігурація $1s^2$ ілюструє, що заповнення першого енергетичного рівня завершено. Атоми наступних елементів ${}_3\text{Li} - {}_{10}\text{Ne}$ містять заповнений перший енергетичний рівень, що задається символом $[\text{He}]$, а розміщення наступних електронів є можливим на підрівнях другого енергетичного рівня, запас енергії яких є більшим: $n + l = 2$ (для 2s – підрівня) та $n + l = 3$ (для 2p-підрівня). У атомах Літію та Берилію електронні конфігурації є такими, що відповідають заповненню електронами 2s – підрівня:



Атоми елементів, в яких останній електрон при заповненні оболонки потрапляє на орбіталь s-підрівня, відносяться до елементів s-родин. Електрони,

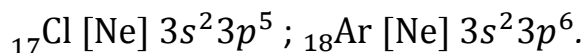
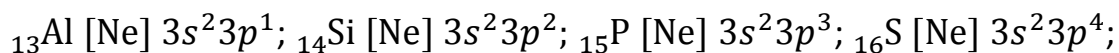
що розміщені на s-орбіталях зовнішнього енергетичного рівня мають назву **валентних**, саме вони обумовлюють хімічні властивості атомів елементів s-родин.

В атомах шести наступних елементів електрони заповнюють три орбіталі 2p-підрівня, енергія яких більша відносно АО 2s-підрівня. Заповнення електронами другого енергетичного рівня завершується у атома інертного газу неона:

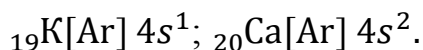


Атоми, елементів в яких останній електрон при заповненні оболонки потрапляє на орбіталь p-підрівня, відносяться до елементів p-родин. **Валентні електрони** атомів елементів p-родин розміщені на s- та p-орбіталях зовнішнього енергетичного рівня.

У атомів наступних восьми елементів послідовно, відповідно до збільшення запасу енергії, здійснюється заповнення електронами підрівнів 3s ($n + l = 3$), а потім 3p ($n + l = 4$). Електронні конфігурації атомів цих елементів включають повністю заповнену десятиелектронну структуру першого і другого енергетичних рівнів, що задається символом [Ne], та відповідний розподіл валентних електронів: ${}_{11}\text{Na}[\text{Ne}] 3s^1$; ${}_{12}\text{Mg}[\text{Ne}] 3s^2$;



Після заповнення в атомі Аргону електронами 3p-підрівня, в атомах Калію та Кальцію здійснюється заповнення орбіталі 4s-підрівня, запас енергії якої відповідно до правил Клечковського ($n + l = 4$, але $n = 4 > n = 3$), є більшим порівняно з запасом енергії орбіталей 3p-підрівня, але меншим відносно запасу енергії орбіталей 3d-підрівня ($n + l = 5$):



Після заповнення 4s – орбіталі електрони послідовно займають 3d-, 4p-, 5s-підрівні (у послідовності збільшення запасу енергії), які мають однакову суму $n + l = 5$, але різні значення n : $n = 3$ (для 3d) < $n = 4$ (для 4p) < $n = 5$ (для 5s). Отже, у десяти елементів $_{21}\text{Sc} - _{30}\text{Zn}$ здійснюється заповнення електронами 5 АО 4d- підрівня: $_{21}\text{Sc} [\text{Ar}]4s^23d^1$; $_{22}\text{Ti} [\text{Ar}]4s^23d^2$ і так далі до $_{30}\text{Zn}[\text{Ar}]4s^23d^{10}$. Оскільки, останній електрон при заповненні оболонки потрапляє на орбіталь d-підрівня, атоми цих елементів відносяться до елементів d-родин. **Валентні електрони** атомів елементів d-родин розміщені на s-орбіталях зовнішнього енергетичного рівня та на d-орбіталях передзовнішнього енергетичного рівня.

У двох з десяти наведених d-елементів – Хрому та Купруму послідовність при заповненні 3d-підрівня дещо порушується: здійснюється так зване «провалювання» електрона – один електрон із зовнішнього 4s-підрівня переходить на орбіталь 3d-підрівня передзовнішнього рівня. У підсумку атом Хрому замість конфігурації $_{24}\text{Cr} [\text{Ar}]4s^23d^4$ має конфігурацію з напівзаповненим d – підрівнем $_{24}\text{Cr} [\text{Ar}]4s^13d^5$, а для атома Купруму дійсною є структура електронної оболонки $_{29}\text{Cu} [\text{Ar}]4s^13d^{10}$, в якій повністю заповнюється d-підрівень замість $_{29}\text{Cu} [\text{Ar}]4s^23d^9$. При цьому досягається більш стійкий енергетичний стан атомів.

У атомів шести наступних елементів $_{31}\text{Sc} - _{36}\text{Kr}$ електрони заповнюють три орбіталі 4p - підрівня. Заповнення електронами четвертого енергетичного рівня завершується у атома інертного газу Криптона.

Для наступних вісімнадцяти елементів заповнення електронами енергетичних підрівнів здійснюється відповідно до такої послідовності: два s-елементи $_{37}\text{Rb}[\text{Kr}] 5s^1$, $_{38}\text{Sr}[\text{Kr}] 5s^2$; десять d-елементів $_{39}\text{Y} - _{48}\text{Cd}$, що мають конфігурації $[\text{Kr}] 5s^24d^{1-10}$ (порушення при заповненні 4d-підрівня спостерігається також внаслідок прояву ефекту «провалювання» електрона для елементів $_{42}\text{Mo} [\text{Kr}]5s^14d^5$ та $_{47}\text{Ag} [\text{Kr}]5s^14d^{10}$); шість p-елементів

${}_{49}\text{In} - {}_{54}\text{Xe}$ зі структурою електронної оболонки $[\text{Kr}] 5s^2 4d^{10} 5p^{1-6}$. Заповнення електронами четвертого енергетичного рівня завершується у атома інертного газу Ксенона.

Для наступних тридцяти двох елементів заповнення електронами енергетичних підрівнів здійснюється відповідно до такої послідовності: два s-елементи ${}_{55}\text{Cs}[\text{Xe}] 6s^1$, ${}_{56}\text{Ba}[\text{Xe}] 6s^2$; у елемента Лантана на 5d-підрівні з'являється один електрон ${}_{57}\text{La}[\text{Xe}] 6s^2 5d^1$, але у наступних чотирнадцяти елементів ${}_{58}\text{Ce} - {}_{71}\text{Lu}$ здійснюється заповнення електронами орбіталей 4f-підрівня. Ці елементи відносяться до f-родин, їх називають **лантаноїдами**.

Валентні електрони атомів елементів f-родин розміщені на s-орбіталях зовнішнього енергетичного рівня та на f-орбіталях передзовнішнього енергетичного рівня. Після заповнення електронами 4f-підрівня в атомі Лютеція у наступних десяти елементів ${}_{72}\text{Hf} - {}_{80}\text{Hg}$ електронами заповнюються орбіталі 5d-підрівня, структура їх електронних оболонок є наступною $[\text{Xe}] 6s^2 4f^{14} 5d^{1-10}$. Після цього формується електронна оболонка шести елементів p-родини ${}_{81}\text{Tl} - {}_{86}\text{Rn}$ з конфігураціями $[\text{Kr}] 6s^2 4f^{14} 5d^{10} 6p^{1-6}$. Заповнення електронами шостого енергетичного рівня завершується у атома інертного газу Радона.

В атомах наступних елементів при збільшенні протонного числа здійснюється забудова електронами енергетичних підрівнів відповідно до такої послідовності: два s-елементи ${}_{87}\text{Fr}[\text{Rn}] 7s^1$, ${}_{88}\text{Ra}[\text{Rn}] 7s^2$; в атома Актинія електрон з'являється на 6d-підрівні ${}_{89}\text{Ac}[\text{Rn}] 7s^2 6d^1$, у наступних чотирнадцяти елементів ${}_{90}\text{Th} - {}_{102}\text{Lr}$ здійснюється заповнення електронами орбіталей 5f-підрівня. Ці елементи називають **актиноїдами**. У подальшому електронами заповнюються орбіталі 6d-підрівня, структура їх електронних оболонок є такою $[\text{Rn}] 7s^2 5f^{14} 6d^{2-8}$.

Аналізуючи електронні конфігурації атомів за особливістю заповнення електронами зовнішнього енергетичного рівня, елементи поділяють за

хімічними властивостями на **метали** і **неметали**. Атоми металів на зовнішньому енергетичному рівні містять до чотирьох електронів, а атоми неметалів – від чотирьох і більше. Відповідно до цієї класифікації у вільному стані металами є s-елементи (за винятком Гідрогену та Гелію) з електронними конфігураціями $[E] ns^1$, $[E] ns^2$, де $[E]$ – означає конфігурацію попереднього інерного газу. Також, у вільному стані металами є d-елементи з електронними конфігураціями $[E] ns^2 (n-1) d^{1-10}$ та та f-елементи з конфігураціями $[E] ns^2 (n-1) d^{10} (n-1) f^{1-14}$.

Серед p-елементів у вільному стані металами є наступні елементи, представлені в табл. 6.5.

Таблиця 6.5.

$[E] ns^2 np^1$	$[E] ns^2 np^2$	$[E] ns^2 np^3$
Al, Ga, In, Tl	Ge, Sn, Pb	Sb, Bi

Неметалами у вільному стані є p-елементи з зазначеними в табл. 6.6. електронними конфігураціями.

Таблиця 6.6.

$[E] ns^2 np^1$	$[E] ns^2 np^2$	$[E] ns^2 np^3$	$[E] ns^2 np^4$	$[E] ns^2 np^5$	$[E] ns^2 np^6$
B	C, Si	N, P, As	O, S, Se, Te	F, Cl, Br, I, At	He, Ne, Ar, Kr, Xe, Rn

6.3. Періодичний закон Д.І.Менделєєва

На основі аналізу електронних конфігурацій незбуджених атомів проводять їх класифікацію за хімічними властивостями. Такою природною

класифікацією елементів є періодична система Д.І.Менделєєва, яка є графічним відображенням **періодичного закону**:

Властивості хімічних елементів, а також форми і властивості утворених ними сполук, знаходяться у періодичній залежності від величин зарядів ядер їх атомів.

Хімічні елементи у періодичній системі Д.І.Менделєєва розташовані у порядку зростання зарядів ядер їх атомів. Форма періодичної системи повторює енергетичну діаграму заповнення електронами підрівнів у багатоелектронному атомі (табл. 6.7).

Класифікацію елементів здійснюють за двома незалежними ознаками: періодами та групами. У короткій формі періодичної системи елементи розміщені у восьми групах та семи періодах, номери яких позначаються відповідно римськими та арабськими цифрами. Перші три періоди – малі, наступні – великі періоди.

Період – це горизонтальний ряд елементів, які розташовані у порядку зростання зарядів ядер атомів (порядкового номеру). **Номер періоду** визначається числом енергетичних рівнів, на яких розміщені електрони в атомах елементів. Під час формування періоду електрони заповнюють підрівні з приблизно однаковим запасом енергії (табл. 6.8).

Таблиця 6.7. Послідовність заповнення електронами енергетичних підрівнів при формуванні періодів таблиці Д.І.Менделєєва

Період	Номер періода	Порядок заповнення рівнів та підрівнів	Число АО	Число елементів
Малі	I	1s	1	2
	II	2s 2p	4	8
	III	3s 3p	4	8
Великі	IV	4s 3d 4p	9	18
	V	5s 4d 5p	9	18
	VI	6s 4f 5d 6p	16	32
	VII	7s 5f 6d	Незавершений	

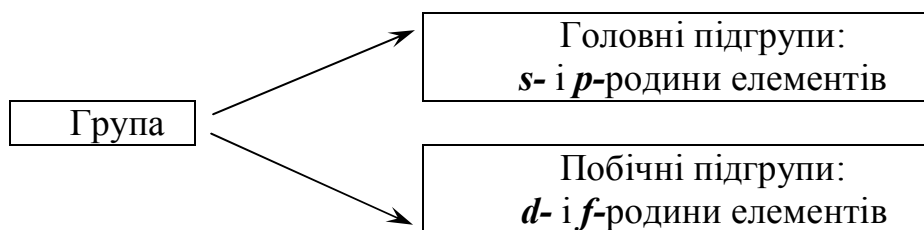
У межах періоду властивості елементів монотонно змінюються від **типових металічних до типових неметалічних**. Кожний період (за винятком першого) починається лужним металом, що має конфігурацію $[E] ns^1$, а завершується елементом інертним газом з повністю завершеними s- і p-підрівнями зовнішнього енергетичного рівня: $[E] ns^2 np^6$. Число елементів у періоді визначається за сумарним числом електронів, які можуть розміщуватись на енергетичних підрівнях, заповнення яких здійснюється в атомах, що об'єднані в кожний період.

Таблиця 6.8. Узагальнені електронні конфігурації атомів елементів малих та великих періодів

Малі періоди	Номер групи (головні підгрупи)							
	I ns^1	II ns^2	III $ns^2 np^1$	IV $ns^2 np^2$	V $ns^2 np^3$	VI $ns^2 np^4$	VII $ns^2 np^5$	VIII $ns^2 np^6$
Номер групи								
Великі періоди	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
	Головні підгрупи		Побічні підгрупи					
	ns^1	ns^2	$ns^2 (n-1)d^1$	$ns^2 (n-1)d^2$	$ns^2 (n-1)d^3$	$ns^2 (n-1)d^4$	$ns^2 (n-1)d^5$	$ns^2 (n-1)d^{6-8}$
	Побічні підгрупи		Головні підгрупи					
	$ns^1 (n-1)d^{10}$	$ns^2 (n-1)d^{10}$	$ns^2 np^1$	$ns^2 np^2$	$ns^2 np^3$	$ns^2 np^4$	$ns^2 np^5$	$ns^2 np^6$

Елементи розташовані у таблиці у восьми **групах** – вертикальним рядам елементів, що позначені позначені римською цифрою. В одну групу

потрапляють елементи **головних і побічних підгруп**, що відрізняються за властивостями:



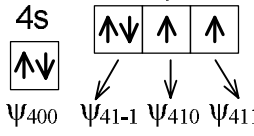
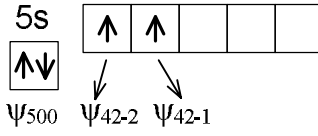
Номер групи для елементів *s*- і *p*-родин, а також для перших шести *d*-елементів великих періодів, відповідає **числу валентних електронів**. Елементи однієї підгрупи мають назву **елементів-аналогів**. Такі елементи мають однотипні електронні конфігурації валентних підрівнів і подібні хімічні властивості. Таким чином, фізична суть періодичного закону полягає в періодичному повторенні однотипних електронних структур при зростанні заряду ядра атомів, що є основою періодичності виявлення подібних хімічних властивостей елементів.

Отже, базуючись на положенні елемента у періодичній системі можна одержати інформацію щодо електронної конфігурації його атомів. Водночас, аналізуючи електронні конфігурації атомів, можна охарактеризувати деякі хімічні властивості та обґрунтувати розміщення даного елемента в періодичній системі.

Приклад. Визначити положення у періодичній системі елементів №34 і №40 та охарактеризувати їх хімічні властивості.

Розв'язок. Хід аналізу представлений у табл. 6.9.

Таблиця 6.9. План характеристики елемента за електронною формулою

Елемент № 34	Елемент № 40
1. Наводимо електронну формулу атомів елементів	
${}_{34}\text{E } 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 \underline{4s^2} 3d^{10} \underline{4p^4}$	${}_{40}\text{E } 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 \underline{5s^2} \underline{4d^2}$
2. Визначаємо номер періоду: число енергетичних рівнів, що заповнені електронами	
Період 4	Період 5
3. Електронна родина елементів	
Останній електрон заповнює <i>p</i> -АО, тому елемент № 34 належить до <i>p</i> -електронної родини	Останній електрон заповнює <i>d</i> -АО, тому елемент № 40 належить до <i>d</i> -електронної родини
4. Визначаємо підгрупи, в яких знаходяться елементи	
<u>Головна</u> підгрупа, тому що елемент належить до <i>p</i> -родини	<u>Побічна</u> підгрупа, тому що елемент належить до <i>d</i> -родини
5. Номер групи: визначається числом валентних електронів	
${}_{34}\text{E} \dots 4s^2 4p^4$ Елемент розташований в VI групі:	${}_{40}\text{E} \dots 5s^2 4d^2$ Елемент розташований в IV групі
6. Хімічний характер елементів	
Елемент №34 виявляє <u>неметалічні</u> властивості: на зовнішньому енергетичному рівні він містить 6 електронів	Елемент №40 виявляє <u>металічні</u> властивості, оскільки на зовнішньому енергетичному рівні (5s) знаходяться лише 2 електрони
7. Хвильові функції ψ_{n,l,m_l}, які описують орбіталі з валентними електронами	
<div style="text-align: center;"> $4s$  $\psi_{400} \quad \psi_{41-1} \quad \psi_{410} \quad \psi_{411}$ </div>	<div style="text-align: center;"> $5s$  $\psi_{500} \quad \psi_{42-2} \quad \psi_{42-1}$ </div>

8. Валентність в основному стані	
$Z=II$, тому що на зовнішньому енергетичному рівні знаходиться два неспарені електрони	$Z=0$, оскільки на п'ятому зовнішньому енергетичному рівні немає неспарених електронів
9. Валентність у збудженому стані	
$^{34}E^*$ $Z^*=4$	$^{40}E^*$ $Z^*=4$
$^{34}E^{**}$ $Z^{**}=6$	
10. Найвищий ступінь окиснення	
Найвищий ступінь окиснення (С.О.) – це заряд, якого набуває атом при видаленні у нього максимально можливого числа валентних електронів.	
$^{34}E^0 - 6e = ^{34}E^{+6}$ $\dots 4s^2 4p^4 \quad \dots 4s^0 4p^0$	$^{40}E^0 - 4e = ^{40}E^{+4}$ $\dots 5s^2 4d^2 \quad \dots 5s^0 4d^0$
Найвищий ступінь окиснення елемент виявляє у сполуках з Флуором і з Оксигеном. Наводимо формули сполук елементів з Флуором:	
$+6 -1$ $E F_6$	$+4 -1$ $E F_4$

11. Нижчий ступінь окиснення	
<p>Нижчий с.о. неметалів – це той заряд, якого набуває атом, приєднуючи необхідну кількість електронів для повної забудови зовнішнього енергетичного рівня.</p> ${}_{34}\text{E}^0 + 2\text{e} = {}_{34}\text{E}^{-2}$ $4s^2 4p^4 \quad \dots 4s^2 4p^6$ <p>Нижчий с.о. неметали виявляють у сполуках з водородом і металами:</p> $\overset{+1}{\text{H}}_2 \overset{-2}{\text{E}}; \overset{+1}{\text{K}}_2 \overset{-2}{\text{E}}$	<p>Метали мають нижчий с.о., що дорівнює нулю: ${}_{40}\text{E}^0$</p>
12. Формули вищих оксидів елементів та гідроксидів, що їм відповідають, їх хімічний характер	
У цих сполуках елемент виявляє вищий ступінь окиснення:	
$\overset{+6}{\text{E}} \overset{-2}{\text{O}}_3$ <p>Оксиди неметалів виявляють кислотний характер. Гідрат кислотного оксиду – кислота:</p> $\text{EO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{EO}_4$	$\overset{+4}{\text{E}} \overset{-2}{\text{O}}_2$ <p>Оксиди металів з валентністю III, IV виявляють амфотерний характер. Гідрат амфотерного оксиду – амфотерний гідроксид:</p> $\text{EO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} = \text{E}(\text{OH})_4 \equiv \text{H}_4\text{EO}_4$ <p style="text-align: center;">у вигляді у вигляді основи кислоти</p> <p>або ще один можливий варіант:</p> $\text{EO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{EO}_3$ <p style="text-align: center;">у вигляді кислоти</p>

6.4. Закономірності зміни властивостей елементів у періодах і групах

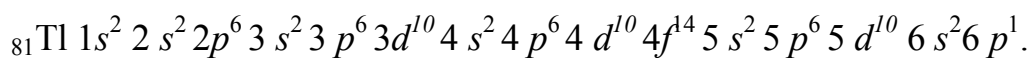
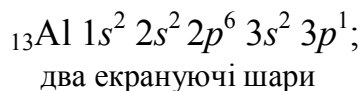
Виявлення металічних і неметалічних властивостей визначається здатністю утримувати власні валентні електрони та намаганням приєднати додаткові на свої електронні оболонки.

Метали здатні тільки втрачати свої валентні електрони, а *неметали* більш схильні приєднувати електрони, хоча можуть і віддавати їх. Здатність утримувати валентні електрони залежить від величини **атомного радіусу** та **заряду ядра** атома.

Атомний радіус ($r_{\text{ат.}}$) – відстань від ядра до головного максимуму електронної густини зовнішнього енергетичного рівня.

У **періодах** атомний радіус при зростанні порядкового номера елемента зменшується, тому електронні оболонки стягуються до ядра. У **групах** зміна атомного радіусу визначається впливом двох квантовомеханічних ефектів: **ефектом екранування** та **ефектом проникнення**.

Ефект екранування виявляється переважно для елементів **головних підгруп**. При цьому відбувається послаблення впливу ядра на s - і p -електрони зовнішнього енергетичного рівня внаслідок наявності цілком завершених глибинних електронних шарів. Дія цього ефекту у головних підгрупах призводить до збільшення атомного радіусу при збільшенні номера періоду. Розглянемо цей ефект на прикладі атома Алюмінію, який розташований у III періоді, тобто має три енергетичні рівні, і атома хімічного елемента Талію, що розташований у шостому періоді. Запишемо закінчення їх електронних формул:



п'ять екрануючих шарів

Звідси видно, що $r_{\text{ат.}}(\text{Tl}) > r_{\text{ат.}}(\text{Al})$. Таким чином, валентні електрони Талію сильніше екрануються глибинними електронними шарами і слабше зв'язані з ядром, ніж валентні електрони атома Алюмінію.

Ефект проникнення виявляється переважно для елементів побічних підгруп. При цьому спостерігається посилення впливу ядра на s - електрони зовнішнього енергетичного рівня внаслідок проникнення та утримання їх у глибинних d - і f -підрівнях. Внаслідок дії цього ефекту у побічних підгрупах із зростанням номера періоду атомний радіус не змінюється.

Кількісною характеристикою здатності атома утримувати електрони зовнішнього шару є **енергія йонізації**: E_i , [кДж/моль]. **Енергія йонізації** – це та енергія, яку потрібно витратити, щоб відірвати по одному електрону від Авогадрового числа ізольованих атомів (A^0) і перетворити їх у позитивні однозарядні йони (A^{+1}):

$$6,02 \cdot 10^{23} A^0 - 6,02 \cdot 10^{23} e = 6,02 \cdot 10^{23} A^{+1}.$$

Енергія йонізації у межах періоду при переході зліва направо зростає одночасно зі зменшенням радіусів атомів. У головних підгрупах зі збільшенням номера періоду зростає $r_{\text{ат.}}$, завдяки цьому енергія йонізації зменшується. А у побічних підгрупах зі збільшенням номера періоду $r_{\text{ат.}}$ не змінюється, а енергія йонізації зростає (рис.6.3).

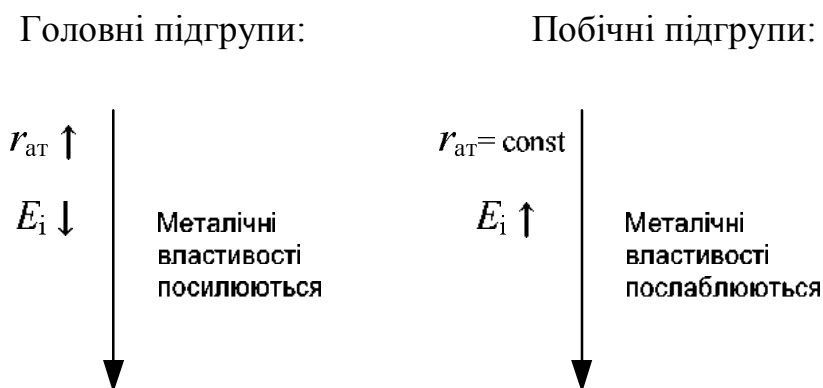


Рис. 6.3. Зміна радіусів атомів, енергії йонізації та металічних властивостей у головних та побічних підгрупах

Кількісною характеристикою здатності атомів приєднувати додаткові електрони на свої електронні оболонки є *енергія спорідненості до електрона* – $E_{\text{сп.}}$, [кДж/моль].

Енергія спорідненості до електрона – це енергія, яка виділяється (у випадку неметалів) або поглинається (у випадку металів) під час приєднання по одному електрону до Авогадрового числа ізольованих атомів із перетворенням їх у негативні однозарядні йони:

$$6,02 \cdot 10^{23} \text{ A}^0 + 6,02 \cdot 10^{23} \text{ e} = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ A}^{-1} \pm E_{\text{сп.}}$$

Чим більше значення енергії спорідненості до електрона, тим яскравіше виявляються неметалічні властивості елемента (рис. 6.4).

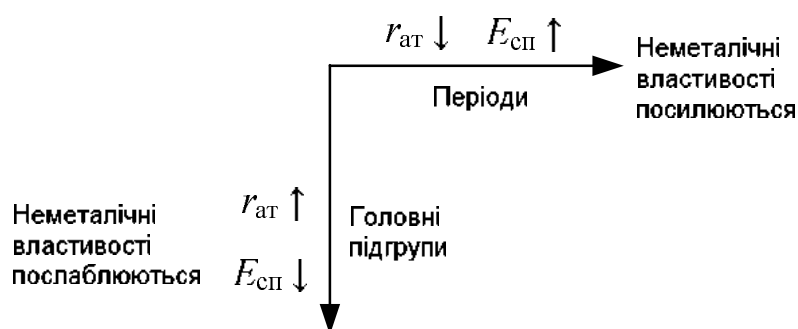
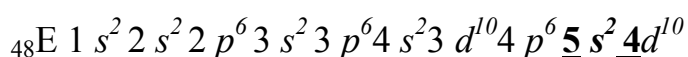
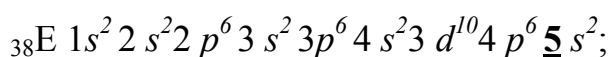


Рис. 6.4. Закономірності зміни радіусів атомів, енергії спорідненості до електрона та неметалічних властивостей у періодах і головних підгрупах

Приклад. Виходячи з електронних конфігурацій атомів елементів з порядковими номерами 38 і 48, визначити який з елементів має меншу енергію йонізації.

Розв'язок. Аналіз почнемо із запису електронних формул атомів елементів, визначення валентних електронів та хімічного характеру елементів:



Елементи розташовані в 5-му періоді, тобто електрони атомів цих елементів розміщені на п'яти енергетичних рівнях.

Елемент № 38 належить до *s*-родини, оскільки *s*-підрівень заповнюється електронами в останню чергу. Два валентні електрони атома розміщені на орбіталі *s*-підрівня п'ятого зовнішнього енергетичного рівня. Цей елемент розташований у головній підгрупі II групи.

Елемент № 48 належить до *d*-родини, тому що останній електрон заповнює *d*-підрівень четвертого рівня. Цей елемент розташований у побічній підгрупі II групи відповідно до наявності двох валентних електронів атома розміщених на орбіталі *s*-підрівня п'ятого зовнішнього енергетичного рівня.

Обидва елементи виявляють металічні хімічні властивості: на зовнішньому енергетичному рівні атомів цих елементів міститься лише по два електрони.

Зі збільшенням порядкового номера (від 38 до 48) для атома елемента побічної підгрупи $_{48}\text{E}$ спостерігається посилення взаємодії електронів $5s$ – підрівня з ядром внаслідок дії ефекту проникнення. Внаслідок цього

$$r_{\text{ат.}}(_{48}\text{E}) < r_{\text{ат.}}(_{38}\text{E}), \text{ тому } E_i(_{48}\text{E}) > E_i(_{38}\text{E}).$$

Металічні властивості яскравіше виявляються у елемента з порядковим номером 38, ніж у елемента з порядковим номером 48.

6.5. Електронегативність

Електронегативність (ЕН) – це здатність зв'язаного атома притягувати електрони і набувати негативного заряду в хімічній сполуці. Електронегативність визначають як півсуму енергії йонізації і енергії спорідненості до електрона:

$$\text{ЕН} = \frac{E_i + E_{\text{сп.}}}{2}.$$

Для зручності часто користуються відносними значеннями електронегативності (ВЕН), причому електронегативність атома Літію взято за одиницю. Найбільш активні метали мають найменші значення ЕН, галогени-найбільші. Значення електронегативності зростає в періодах при збільшенні порядкового номеру елемента. При збільшенні порядкового номеру атома значення ЕН зменшується у головних підгрупах, а для елементів побічних підгруп – залишається майже незмінним. Значення ВЕН для різних елементів наведено в табл. 6.10.

Таблиця 6.10. Відносна електронегативність атомів

I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII		
H 2,1									
Li 1,0	Be 1,5	B 2,0	C 2,5	N 3,0	O 3,5	F 4,0			
Na 0,9	Mg 1,2	Al 1,5	Si 1,8	P 2,1	S 2,5	Cl 3,0			
K 0,8	Ca 1,0	Sc 1,3	Ti 1,3	V 1,6	Cr 1,6	Mn 1,6	Fe 1,6	Co 1,7	Ni 1,8
Cu 1,9	Zn 1,6	Ga 1,6	Ge 2,0	As 2,0	Se 2,4	Br 2,8			
Rb 0,8	Sr 1,0	Y 1,3	Zr 1,4	Nb 1,6	Mo 1,8	Tc 1,9	Ru 2,0	Rh 2,1	Pd 2,1
Ag 1,9	Cd 1,7	In 1,7	Sn 1,8	Sb 1,8	Te 2,1	I 2,6			
Cs 0,75	Ba 0,9	La 1,2	Hf 1,3	Ta 1,5	W 1,7	Re 1,9	Os 2,1	Ir 2,1	Pt 2,1
Au 2,4	Hg 1,8	Tl 1,8	Pb 1,8	Bi 1,9	Po 2,0	At 2,2			
Fr 0,7	Ra 0,9								

Завдання до самоконтролю

1. Складіть електронні формули атомів Фосфору та Ванадію у стціонарному і збудженому стані. Чому ці елементи розміщені у періодичній

системі в одній групі, але в різних підгрупах та періодах? Відповідь обґрунтуйте. Запишіть формули вищих оксидів цих елементів та рівняння реакцій, що доводять їх хімічний характер.

2. Виходячи з будови зовнішнього та передзовнішнього енергетичних рівнів атомів елементів – $...5s^2 5p^6 5d^{10} 6s^2 6p^4$, $...4s^2 4p^6 4d^2 5s^2$, вкажіть, у якому періоді, групі та підгрупі розміщені ці елементи у періодичній системі. Запишіть формули вищих оксидів елементів та формули відповідних гідроксидів. У якому стані – стаціонарному чи збудженому – знаходяться атоми елементів у цих сполуках? Відповідь обґрунтуйте.

3. Складіть електронні формули атомів Ферума та Селена, йонів Fe^{3+} та Se^{2-} . До якої електронної родини належать ці елементи? Складіть електронну формулу атома Селена у збудженому стані, який відповідає його вищій валентності. Запишіть формулу вищого оксиду Селена та рівняння реакцій, що доводять його хімічний характер.

4. Складіть електронні формули атомів елементів з порядковими номерами 17 і 25 у стаціонарному та збудженому стані. Чому ці елементи розміщені у періодичній системі в одній групі, але в різних підгрупах та періодах? Відповідь обґрунтуйте. Запишіть формули вищих оксидів елементів та рівняння реакцій, що доводять їх хімічний характер.

5. Складіть електронні формули атомів Сульфуру та Цинку. До яких електронних родин належать ці елементи? Який фактор, з точки зору електронної будови атомів, зумовлює металічні або неметалічні властивості елементів? У якому стані - стаціонарному чи збудженому – знаходяться атоми елементів в оксидах SO_2 та ZnO ? Вкажіть хімічний характер наведених оксидів та запишіть формули відповідних гідроксидів.

6. Складіть електронні формули елементів, в атомах яких міститься один електрон *а)* на $3d$ -АО, *б)* на $4p$ -АО. Вкажіть, у якому періоді, групі та підгрупі розміщені ці елементи у періодичній системі. Відповідь обґрунтуйте. Складіть електронні формули атомів елементів у збудженому стані. Запишіть формули

вищих оксидів елементів та рівняння реакцій, що доводять їх хімічний характер.

7. Виходячи з будови зовнішнього та передзовнішнього електронних рівнів атомів елементів – $...5s^25p^65d^46s^2$, $...4s^24p^64d^{10}5s^25p^3$, вкажіть, в якому періоді, групі та підгрупі розміщені ці елементи у періодичній системі. Запишіть формули вищих оксидів елементів та формули відповідних гідроксидів. У якому стані – стаціонарному чи збудженому – знаходяться атоми елементів у цих сполуках? Відповідь обґрунтуйте.

8. Складіть електронні формули атомів Ванадію і Арсену у стаціонарному та збудженому стані. Чому ці елементи розміщені у періодичній системі в одному періоді, в одній групі, але в різних підгрупах? Відповідь обґрунтуйте. Який фактор, з точки зору електронної будови атомів, визначає металічні властивості одного елемента та неметалічні – іншого? Запишіть формули вищих оксидів цих елементів та рівняння реакцій, що доводять їх хімічний характер.

9. Складіть електронні формули атомів Ніколу та Броду, йонів Ni^{2+} та Br^- . До яких електронних родин належать ці елементи? Чому один елемент у періодичній системі розміщений у головній, а інший – у побічній підгрупі? Складіть електронну формулу атомів Броду у збудженому стані, який відповідає валентності п'ять. Запишіть формулу кислоти, у якій Бром виявляє цю валентність, та рівняння реакції її взаємодії з лугом.

10. Складіть електронні формули атомів елементів з порядковими номерами 14 і 22 у стаціонарному та збудженому стані. Чому ці елементи розміщені у періодичній системі в одній групі, але у різних підгрупах та періодах? Відповідь обґрунтуйте. Запишіть формули вищих оксидів елементів та рівняння реакцій, що доводять їх хімічний характер.

11. Виходячі з будови зовнішнього та передзовнішнього електронних рівнів атомів елементів – $...5s^25p^65d^56s^2$, $...4s^24p^64d^{10}5s^25p^5$, вкажіть, у якому періоді, групі та підгрупі розміщені ці елементи у періодичній системі.

Запишіть формули вищих оксидів елементів та формули відповідних гідроксидів. У якому стані – стаціонарному чи збудженому – знаходяться атоми елементів у цих сполуках? Відповідь обґрунтуйте.

12. Складіть електронні формули атомів Цирконію та Фосфору. До яких електронних родин належать ці елементи? Який фактор, з точки зору електронної будови атомів, визначає металічні властивості одного та неметалічні – іншого елемента? У якому стані – стаціонарному чи збудженому – знаходяться атоми елементів в оксидах ZrO_2 та P_2O_5 ? Відповідь обґрунтуйте. Вкажіть хімічний характер наведених оксидів та запишіть формули відповідних гідроксидів.

13. Складіть електронні формули елементів, атоми яких містять а) два електрони на $3d$ -АО, б) три електрони на $4p$ -АО. Вкажіть, у якому періоді, групі та підгрупі розміщується кожний з елементів періодичної системи. Відповідь обґрунтуйте. Запишіть формули вищих оксидів елементів та рівняння реакцій, що доводять їх хімічний характер. У якому стані – нормального чи збудженому знаходяться атоми елементів у цих оксидах?

14. Складіть електронні формули атомів Сіліцію і Хрому у стаціонарному та збудженому стані. До яких електронних родин належать ці елементи? Який фактор, з точки зору електронної будови атомів, визначає металічні властивості одного елемента та неметалічні – іншого? Запишіть формули вищих оксидів елементів та рівняння реакцій, що доводять їх хімічний характер.

15. Виходячи з будови зовнішнього та передзовнішнього електронних рівнів атомів елементів – $\dots 4s^2 4p^6 4d^5 5s^2 5p^4$, $\dots 4s^2 4p^6 4d^5 5s^1$, вкажіть у якому періоді, групі та підгрупі розміщені ці елементи у періодичній системі. Запишіть формули вищих оксидів елементів та формули відповідних гідроксидів. У якому стані – стаціонарному чи збудженому – знаходяться атоми елементів у цих сполуках? Відповідь обґрунтуйте.

7. ХІМІЧНИЙ ЗВ'ЯЗОК

Вчення про хімічний зв'язок займає центральне місце у сучасній хімії, оскільки дозволяє зрозуміти механізм утворення хімічних сполук, їх склад та реакційну здатність. Термін «хімічний зв'язок» включає усі види та типи сил взаємодії, що зумовлюють існування молекул, йонних, металічних чи атомних кристалів.

Природа хімічного зв'язку за сучасним уявленням – єдина: дія сил електростатичної взаємодії ядер та електронів доповнюється квантово-механічною взаємодією валентних електронів реагуючих атомів.

Утворення хімічного зв'язку супроводжується такими явищами:

- зниження енергії багатоатомної системи порівняно з енергією ізольованих атомів;
- атоми сумісно використовують свої валентні електрони;
- суттєво перерозподіляється електронна густина в області хімічного зв'язку порівняно з простим накладанням електронної густини атомів, що зблизилися на відстань зв'язку.

7.1. Квантово-механічні аспекти опису хімічного зв'язку

Сукупність хімічно зв'язаних атомів (молекула, кристал) – це система взаємодіючих ядер та електронів. Експериментально можна досить точно визначити положення ядер атомів, а з меншою точністю – розподіл електронної густини. Принципово ці значення визначають за допомогою квантової механіки. Вперше розгляд хімічного зв'язку із застосуванням квантово-механічного підходу було здійснено Дж.Лондоном та В. Гайтлером у 1927 році, які використали рівняння Шредінгера для пояснення утворення молекули водню.

Розглядають два атоми Гідрогену, що зближуються (рис.7.1). Відстань між їхніми ядрами позначили як r . Потенціальну енергію системи, яка складається з двох протонів та двох електронів, якщо $r = \infty$ (дорівнює сумі енергій двох вільних атомів Гідрогену, що знаходяться на нескінченно великій відстані), умовно беруть за таку, що дорівнює E_0 . Під час зближення атомів Гідрогену між частинками виникають такі типи сил: 1) сили електростатичної взаємодії – сили притягання ($f_{\text{пр}}$) між протонами та електронами, сили відштовхування ($f_{\text{в}}$) між електронами та ядрами різних атомів; 2) сили квантово-механічної взаємодії, а саме врахування дії магнітних полів електронів в залежності від значень спінових чисел m_s .

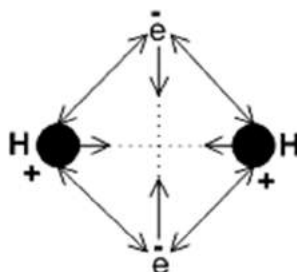


Рис. 7.1. Сили притягання (суцільні лінії) та відштовхування (штрихові лінії) в молекулі водню

Енергетичний стан електронів в атомах можна описати за допомогою хвильового рівняння Шредінгера. Саме його було застосовано для розрахунку системи молекули H_2 , до того ж для двох варіантів: а) спінові числа електронів однакові у атомах, що зближуються (спіни паралельні); б) спінові числа електронів різні (спіни антипаралельні).

Розрахунки доводять, що у випадку зближення двох атомів Гідрогену з електронами, які мають однакові спінові числа, за будь-якої відстані між ядрами енергія системи є більшою, ніж сума енергій двох окремих атомів, тому утворення хімічного зв'язку є неможливим (рис. 7.2).

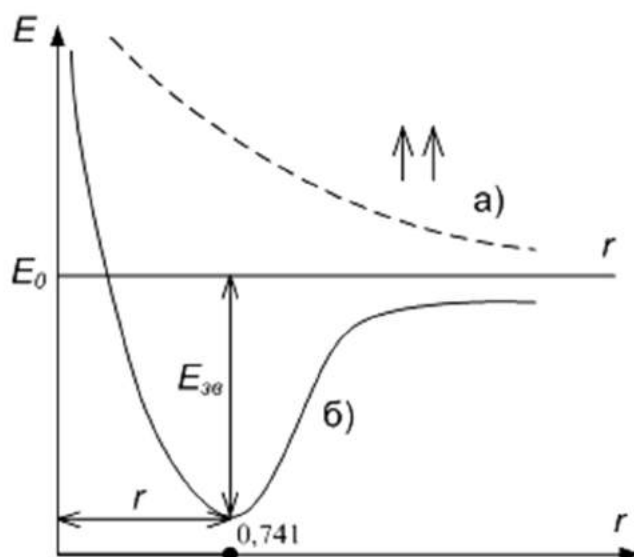


Рис.7.2. Зміна потенціальної енергії E системи з двох атомів Гідрогену в залежності від відстані r між їх ядрами: а) електрони мають паралельні спіни; б) електрони мають антипаралельні спіни

Якщо зближуються атоми Гідрогену, електрони яких мають різні спінові числа, енергія системи зменшується, тобто сили притягання переважають над силами відштовхування. Якщо відстань між ядрами досягає значення r_0 , сили притягання врівноважуються силами відштовхування, а енергія системи набуває свого мінімального значення – саме в цей час утворюється стійкий хімічний зв'язок з енергією $E_{зв}$ та довжиною зв'язку r_0 . За подальшого зближення атомів ($r < r_0$) сили відштовхування переважають над силами притягання, енергія системи починає стрімко зростати.

7.2. Основні характеристики хімічного зв'язку

Довжина хімічного зв'язку – це відстань між ядрами, що утворюють молекулу (вимірюють в ангстремах, $1\text{Å} = 10^{-10}\text{м}$). Енергія зв'язку – це енергія, що дорівнює роботі, яку необхідно виконати для руйнування на атоми 1 моль зв'язків (вимірюється в кДж/моль).

Довжина зв'язку Н-Н, $r_0=0,74\text{ Å}$. Ця відстань менша, ніж подвоєний радіус атома Гідрогену r_H (порівняємо $r_0(\text{Н-Н}) = 0,741\text{Å}$, $2r_H = 1,06\text{Å}$). Отже, з точки зору квантової механіки та досліджень, під час утворення хімічного

зв'язку відбувається *перекривання атомних орбіталей* двох атомів (рис. 7.3). Зв'язок утворюють два електрони з різними спіновими числами – **спільна електронна пара** – що належать двом атомам, тобто електрони знаходяться одночасно на атомних орбіталях двох атомів. Спільна пара електронів створює область підвищеної електронної густини, до якої притягуються ядра атомів, внаслідок чого енергія системи знижується, що відображає утворення хімічного зв'язку.

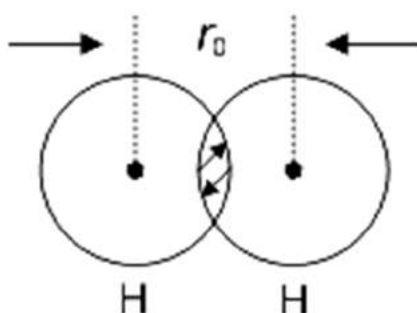


Рис. 7.3. Схема перекривання орбіталей при утворенні молекули H_2

Схематично хімічний зв'язок у молекулі H_2 ілюструють як результат перекривання двох атомних орбіталей з електронами, що мають антипаралельні спіни:



7.3 Метод валентних зв'язків. Полярність

Поширення квантово-механічного наближення для опису хімічних зв'язків у складних багатоатомних молекулах з утворенням спільних зв'язуючих електронних пар стало основою для створення **методу валентних зв'язків (МВЗ)**, який розробили В. Гайтлер та Дж. Лондон. Значний внесок у розвиток цього методу зробили Дж. Слейтер та Л. Полінг.

Розгляд взаємодії валентних електронів атомів за МВЗ ґрунтується на таких положеннях:

1. Хімічний зв'язок утворюється за допомогою двох валентних електронів, що мають різні значення спінового числа – зв'язок двоцентровий двоелектронний; зв'язок реалізується перекриванням орбіталей атомів, які його формують.

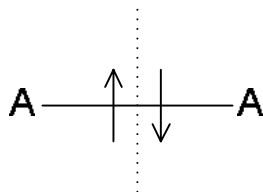
2. У просторі зв'язок розташовується у напрямі, в якому можливість перекривання атомних орбіталей найбільша.

3. З декількох зв'язків, утворених певним атомом, найміцнішим буде той зв'язок, для якого перекривання електронних хмар є найбільшим.

На основі розташування зв'язуючої електронної пари відносно реагуючих атомів МВЗ розрізняє два основних типи зв'язків: 1) ковалентний та 2) йонний.

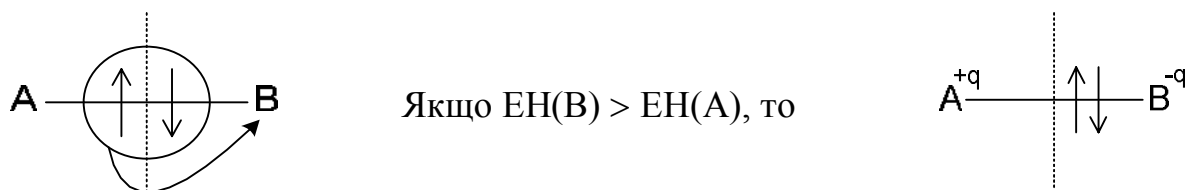
Якщо атоми, які утворюють зв'язок, мають однакову електронегативність або якщо різниця електронегативностей атомів-партнерів по зв'язку становить менше 1,9 одиниць шкали електронегативності $\Delta EN \leq 1,9$, то реалізується ковалентний зв'язок. **Ковалентний зв'язок** – тип хімічного зв'язку, що виникає за рахунок формування зв'язуючих (спільних) електронних пар атомами-партнерами. Зв'язуючі пари однаково належать кожному з атомів, що беруть участь у зв'язку. Енергія ковалентного зв'язку знаходиться у межах 200...1000 кДж/моль. Це найміцніший тип зв'язку.

У випадку двоатомних молекул простих речовин (таких як H_2 , Cl_2 , F_2 , N_2) електронні пари, що утворюють ковалентні зв'язки, знаходяться «посередині» між атомами. Як результат, полюс негативних зарядів електронів збігається з полюсом позитивних зарядів ядер атомів – електричні заряди симетрично розподілені відносно зв'язку. Такий зв'язок є **неполярним ковалентним**.



Якщо зв'язок утворений атомами, що мають різну ЕН, то зв'язуюча електронна пара зміщується до більш електронегативного атома. Цей атом набуває негативного заряду $-q$, а його партнер – позитивного заряду $+q$. Як

результат, симетрія розподілу зарядів порушується, а полюс негативних зарядів не збігається з полюсом позитивних зарядів. Тому, такий зв'язок стає **полярним**.



Два однакові за величиною, але різні за знаками заряди, що знаходяться на деякій відстані один від одного, мають назву **диполь** (рис. 7.4).

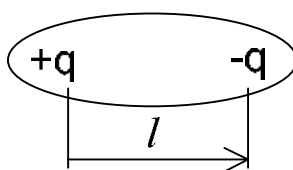


Рис. 7.4. Схематичне зображення диполя

Мірою полярності зв'язку є електричний дипольний момент $\vec{\mu}$ (мю), що дорівнює добутку величини електричного заряду та довжини диполя \vec{l} :

$$\vec{\mu} = q \cdot \vec{l},$$

де q – електричний заряд, Кл; \vec{l} – відстань між центрами позитивного та негативного зарядів, м.

Дипольний момент – вектор. Його напрямленість умовно обирають від позитивного до негативного полюсу.

Одиниця вимірювання дипольного моменту – Дебай (Д):

$$1\text{Д} = 3,3 \cdot 10^{-30} \text{Кл} \cdot \text{м} \text{ (кулон-метрів)}.$$

Ковалентному зв'язку відповідає значення електричного дипольного моменту 0...4 Д. Електричний момент диполя характеризує здатність зв'язку орієнтуватись у магнітному полі.

Електричні заряди полюсів диполів ніколи не досягають заряду електрона – це підтверджує належність зв'язуючої спільної пари обом атомам,

що утворюють зв'язок. Наприклад, у молекулі хлороводню спільна електронна пара зміщується у бік більш електронегативного Хлору. Експериментально визначений вектор електричного дипольного моменту зв'язку у молекулі HCl становить $3,47 \cdot 10^{-30} \text{ Кл} \cdot \text{м}$, а довжина зв'язку H-Cl дорівнює $1,275 \cdot 10^{-10} \text{ м}$. Тоді можна розрахувати значення електричних зарядів полюсів диполя:

$$q(\text{Кл}) = \frac{\mu_{\text{HCl}}}{l_{\text{HCl}}} = \frac{3,47 \cdot 10^{-30} \text{ Кл} \cdot \text{м}}{1,275 \cdot 10^{-10} \text{ м}} = 0,272 \cdot 10^{-19} \text{ Кл}.$$

Якщо порівняти електричний заряд полюсу диполя із зарядом електрона, то одержують значення **ефективного заряду** ($\delta_{\text{еф}}$): атомів Гідрогену та Хлору

$$\delta_{\text{еф}} = \frac{q_{\text{Кл}}}{e} \cdot 100\% = \frac{0,272 \cdot 10^{-19} \text{ Кл}}{1,6 \cdot 10^{-19} \text{ Кл}} = 17\%.$$

Отже, ефективний заряд атома Гідрогену + 0,17 заряду електрона, а атома Хлору – 0,17 заряду електрона. Чим більшою є різниця електронегативностей атомів, що утворюють зв'язок ($\Delta \text{ЕН}$), тим більш полярними є зв'язки та тим більшими є ефективні заряди на атомах. Якщо ефективні заряди атома під час утворення зв'язку досягають $\pm 0,5$ заряду електрона, то електронна пара 75% часу належить більш електронегативному атому. У такому разі, вважають, що атоми перетворюються на йони з цілнчисельними зарядами, а зв'язок між ними називають **йонним**. Наприклад, під час утворення зв'язку між атомами типових металів та неметалів: $\text{Na}^{+0,87} \text{Cl}^{-0,87}$, утворенню йонів відповідає $\Delta \text{ЕН} > 1,9$.

Таким чином, йонний зв'язок розглядають як граничний випадок полярного ковалентного зв'язку, що утворюється атомами, які відрізняються за ЕН. У цьому разі спільна електронна пара зв'язку зміщується майже цілком у бік більш електронегативного атома.

Йонному зв'язку відповідає значення електричного дипольного моменту від 4...11 Д.

7.4. Властивості ковалентних зв'язків

Виходячи з положень МВЗ, пояснюють такі властивості ковалентного зв'язку як **насиченість, напрямленість, здатність до поляризації**.

Насиченість ковалентних зв'язків – здатність атомів утворювати обмежену кількість зв'язків. Існує два можливі механізми утворення спільної електронної пари: **обмінний** та **донорно-акцепторний**.

За **обмінним** механізмом зв'язок утворюється, якщо атоми мають атомні орбіталі, що заповнені неспареними електронами з різними спіновими числами (відбувається усупільнення неспарених електронів різних атомів).

Наприклад, пояснити утворення зв'язків між атомами Стибію та Гідрогену у молекулі SbH_3 можна таким чином.

- 1) Наводимо електронні конфігурації атомів Гідрогену та Стибію:

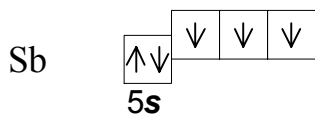


- 2) Визначаємо розподіл валентних електронів по атомних орбіталях та валентність атомів:



$$z = \text{I}$$

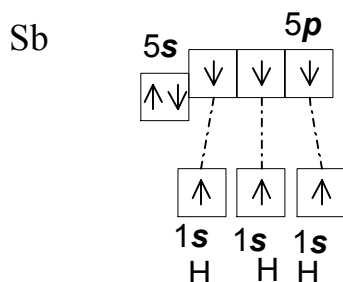
Атом Гідрогену одновалентний, може утворити один зв'язок за рахунок неспареного електрона;



$$z = \text{III}$$

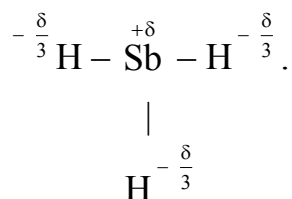
Атом Стибію трьохвалентний, може утворити три зв'язки за рахунок трьох неспарених електронів.

- 3) Ілюструємо обмінний механізм утворення зв'язків – за рахунок перекривання орбіталей з неспареними електронами, у яких антипаралельні спіни:



Пунктирні лінії символізують перекривання атомних орбіталей.

4) Наводимо структурну формулу молекули. Така формула ілюструє послідовність сполучення атомів, а штрихи зображують ковалентні зв'язки:



5) Вкажемо ефективні заряди на атомах, враховуючи поляризацію зв'язку (виходячи зі значень електронегативностей атомів):

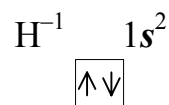
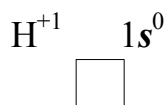
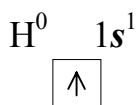
$$\text{EH}(\text{H}) = 2,1 > \text{EH}(\text{Sb}) = 1,8.$$

Донорно-акцепторний механізм утворення зв'язку: якщо атомна орбіталь одного з учасників зв'язку містить незв'язуючу електронну пару на валентному підрівні (донор), а інший учасник – акцептор – надає вільну атомну орбіталь, то здійснюється усупільнення неподіленої електронної пари одного з атомів.

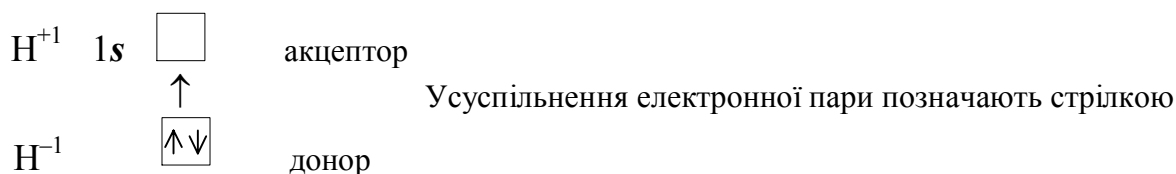
Наприклад, пояснити утворення молекули H_2 можна за донорно-акцепторним механізмом так:

1) якщо взаємодіють протон-йон H^+ та гідрид-йон H^- : $\text{H}^{+1} + \text{H}^{-1} \rightarrow \text{H}-\text{H}$;

2) електронні конфігурації атома Гідрогену, протона та гідрид-йона відповідно мають вигляд:



3) схема утворення молекули:



Максимальна кількість зв'язків, що може утворитись за **обмінним** та **донорно-акцепторним** механізмами визначає **ковалентність** атома.

Зв'язок, що утворюється однією спільною електронною парою, має назву **одинарного**. Одинарні зв'язки завжди реалізуються за σ (сигма) способом перекривання атомних орбіталей. σ -зв'язок утворюється, якщо ядра атомів та область перекривання атомних орбіталей розташовуються на одній лінії. Випадки утворення σ -зв'язку при перекриванні атомних орбіталей атому А та В показано на рис. 7.5.

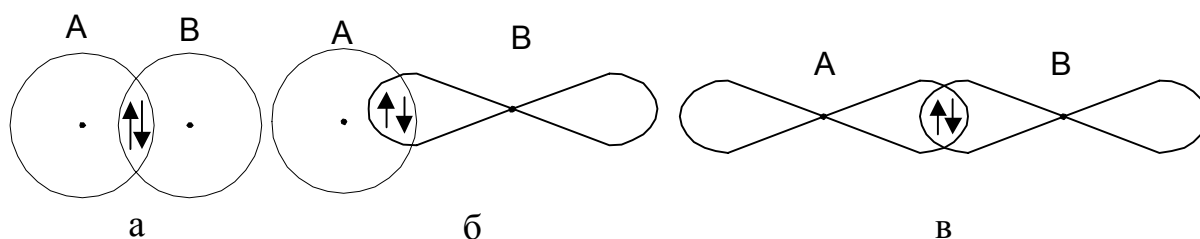


Рис. 7.5. Утворення σ -зв'язку при: (а) – s-s перекриванні; (б) – s-p перекриванні; (в) – p-p перекриванні

Якщо атоми зв'язані більш ніж одним зв'язком (здіяно декілька електронних пар), хімічний зв'язок має назву **кратного**. **Кратність зв'язку** – це число спільних електронних пар, що беруть участь в утворенні зв'язку. Кратні зв'язки можуть бути подвійними, потрійними. Кратний зв'язок складається з одного σ -зв'язку та одного π -зв'язку у випадку подвійного зв'язку

$A = B$. Для потрійного зв'язку має місце утворення одного σ -зв'язку та двох π -

зв'язків $A \equiv B$.

π -зв'язок (спосіб перекривання атомних орбіталей) характеризується наявністю двох областей перекривання, що розташовуються «над» та «під» площиною, в якій знаходяться ядра атомів та всі σ -зв'язки. Приклади утворення π -зв'язків під час перекривання орбіталей атомів А та В показано на рис. 7.6.

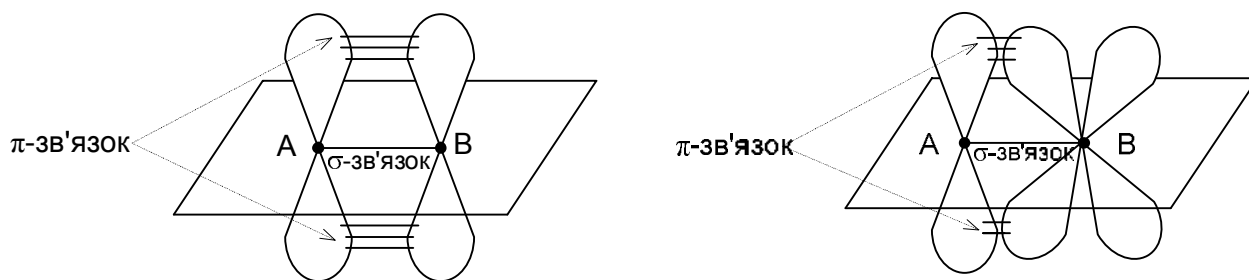


Рис. 7.6. Утворення π -зв'язку при p - p перекриванні (а) та при p - d перекриванні (б)

Отже, у ковалентних зв'язках зв'язуючі (спільні) електронні пари утворюються при такому розташуванні ядер атомів, що забезпечує сприятливіше перекривання атомних орбіталей. Атоми під час утворення молекули набувають певного просторового розташування: вони з'єднуються в певній послідовності та знаходяться на фіксованій відстані один від одного. Лінії, проведені через пари зв'язаних атомів, при перетині утворюють **валентний кут**.

7.4.1. Просторова будова молекул з одинарними зв'язками.

Полярність молекул. Теорія гібридизації атомних орбіталей

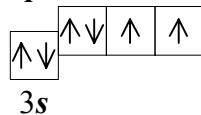
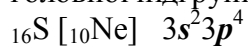
У багатоатомних молекулах здійснюється найрізноманітніше розташування зв'язків.

Під час утворення зв'язків атомами елементів 3 – 6 періодів, які знаходяться у стаціонарному стані, просторове розташування замісників навколо центрального атома визначають p -атомні орбіталі. Так у молекулах, що мають загальну формулу AX_2 та AX_3 валентний кут XAX складає приблизно 90° .

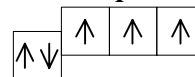
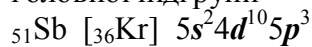
Розглянемо схему утворення зв'язків у молекулах SCl_2 , SbH_3 та визначимо їх просторову будову.

1. Визначимо центральні атоми у молекулах і наведемо розподіл валентних електронів на атомних орбіталях.

Сульфур – елемент третього періоду VI
головної підгрупи.



Стибій – елемент п'ятого періоду V
головної підгрупи

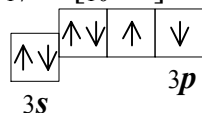


2. Валентність атомів у стаціонарному стані

$$z(\text{S}) = \text{II}$$

$$z(\text{Sb}) = \text{III}$$

3. Наводимо електронні формули атомів-партнерів, які оточують центральний атом. Визначаємо їх валентність.

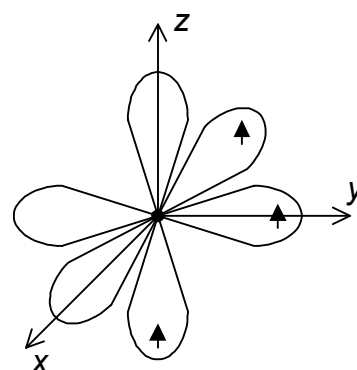
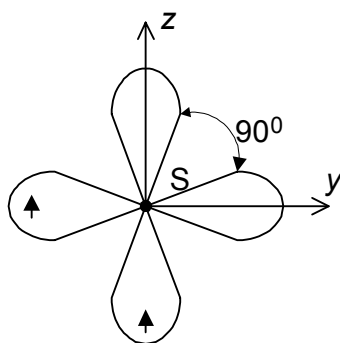


$$z(\text{Cl}) = \text{I}$$

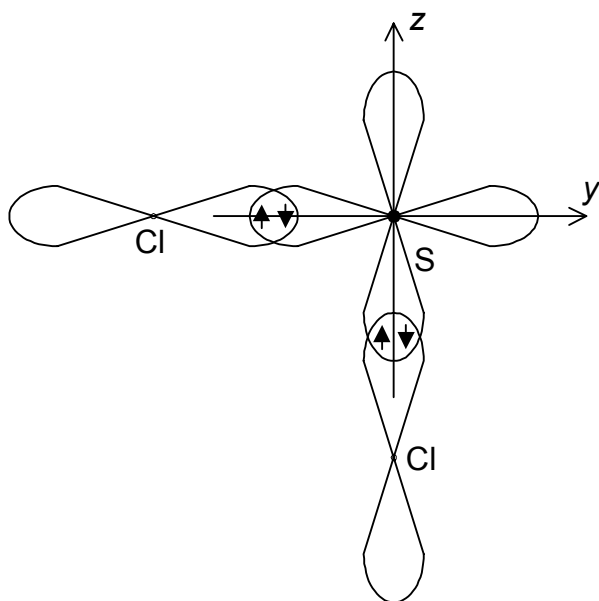


$$z(\text{H}) = \text{I}$$

4. Наводимо схему перекривання АО при утворенні молекул. *p*-орбіталі центральних атомів Сульфуру та Стибію, що містять неспарені електрони, розташовуються під кутом 90° ; позначимо їх за напрямками осей, *x*, *y* та *z*.

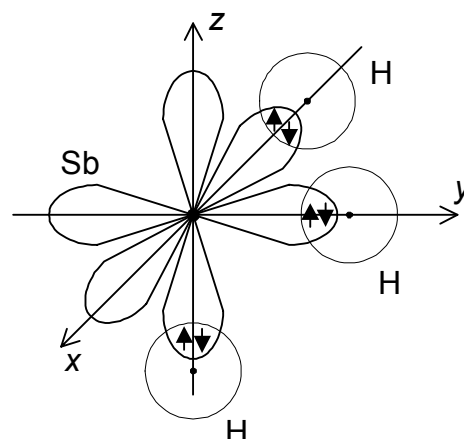


Тепер можна використати перекривання атомних орбіталей атомів-партнерів для утворення σ -зв'язків.



Визначаємо валентні кути.

$$\angle \text{ClSCl} = 90^\circ$$



$$\angle \text{HSbH} = 90^\circ$$

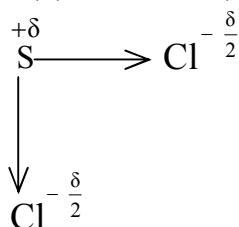
5. Визначимо просторову форму молекул.

SCl_2 – кутова форма молекули.

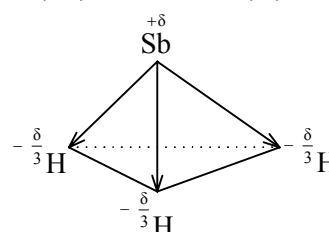
SbH_3 – молекула має форму трикутної піраміди.

6. Визначимо ефективні заряди атомів, використовуючи значення електронегативностей елементів.

$$\text{EH}(\text{S}) = 2,5 < \text{EH}(\text{Cl}) = 3,0$$



$$\text{EH}(\text{Sb}) = 1,9 < \text{EH}(\text{H}) = 2,1$$



Сума ефективних зарядів атомів у молекулах дорівнює нулю.

7. Визначимо полярність молекул.

Полярність багатоатомних молекул визначають векторною сумою дипольних моментів усіх зв'язків та незв'язуючих (неподілених) електронних пар (НЕП).

Якщо векторна сума електричних дипольних моментів зв'язків не дорівнює нулю, то молекула полярна ($\sum \vec{\mu}_{\text{зв}} \neq 0$). Для спрощення знаходження дипольного моменту молекули зв'язки можна прийняти за вектори та скласти їх за правилами складання векторів (рис. 7.7). Дипольні моменти молекул SCl_2 та SbH_3 не дорівнюють нулю.



Рис. 7.7. Визначення дипольних моментів молекул за допомогою складання векторів електричних дипольних моментів зв'язків

Полярні молекули мають просторово розділені протилежно заряджені електричні полюси. Їх схематично позначають як диполі (див. рис. 7.4).

У випадку неполярних молекул «центри тяжіння» позитивних та негативних зарядів збігаються; для них $\sum \vec{\mu}_{\text{зв}} = 0$ (векторна сума дипольних моментів зв'язків становить нуль). Умовне позначення неполярності молекул: (\pm) . Неполярними є молекули простих речовин H_2 , Cl_2 , F_2 , N_2 і складні молекули AX_n , якщо всі замісники X однакові та симетрично розташовані навколо центра молекули.

Експериментальне визначення геометричної форми молекули доводить, що у випадках формування зв'язків за участю елементів з малим атомним радіусом (Оксиген, Нітроген) та переходу атома в збуджений стан, утворення молекули супроводжується явищем гібридизації атомних орбіталей.

Концепцію гібридизації атомних орбіталей запровадив і теоретично обґрунтував американський вчений Л. Полінг. Розвиток теорії гібридизації здійснили англійські дослідники Р. Найхолм та Р. Гіллеспі. Наведемо основні положення цієї теорії:

1. *Гібридизація атомних орбіталей* – це вирівнювання енергії атомних орбіталей різних підрівнів, зміна форми орбіталей на грушоподібну та набуття ними симетричного розташування навколо центрального атома.

2. *Число гібридних атомних орбіталей* (тобто тип гібридизації) визначають сукупністю орбіталей, які утворюють σ -зв'язки, та атомними орбіталями, на яких розміщені незв'язуючі електронні пари.

3. *Гібридизація потребує додаткової енергії*, проте, після утворення зв'язків енергетичні витрати компенсуються, оскільки:

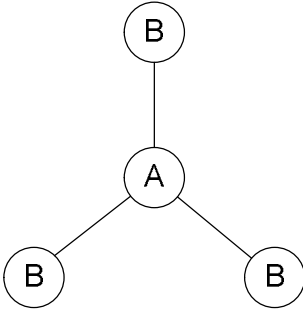
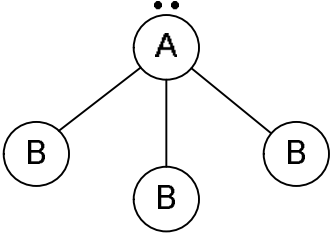
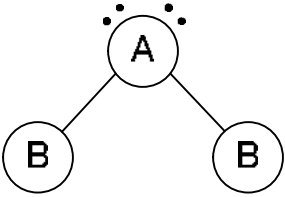
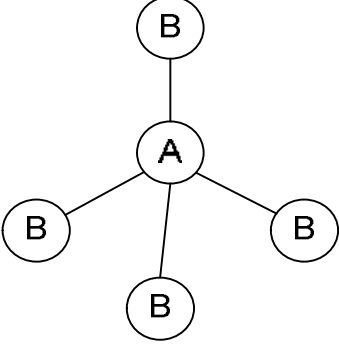
– гібридні АО більшою мірою перекриваються орбіталями інших атомів – це сприяє формуванню більш міцних зв'язків;

– зв'язуючі та незв'язуючі електронні пари розміщуються симетрично навколо центрального атома; в такому випадку вони найменш відштовхуються одна від одної – створюється система з мінімальним запасом енергії.

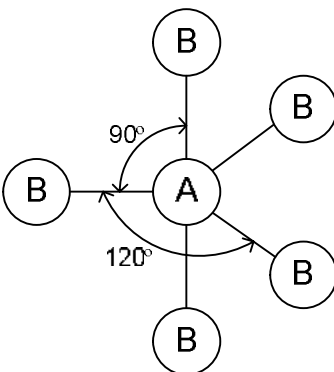
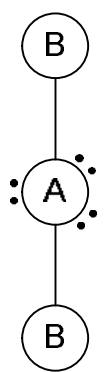
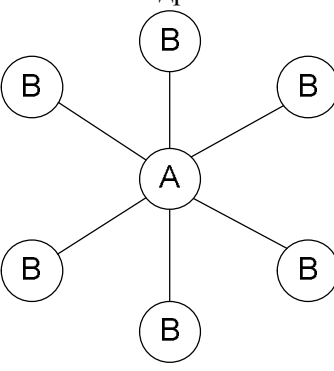
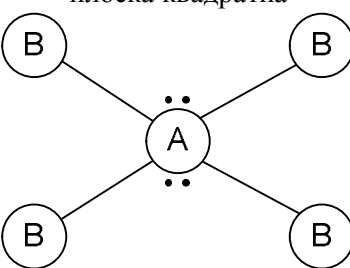
Таблиця 7.1. Типи гібридизації атомних орбіталей та геометрична форма молекул

Тип гібридизації АО центрального атома	Склад молекули	Число електронних пар		Геометрія молекули	Валентний кут, град.	Приклади
		Число зв'язуючих електронних пар, ЗП	Число незв'язуючих електронних пар, НЕП			
1	2	3	4	5	6	7
sp	AB ₂	2	0	<p>лінійна</p> 	180°	BeCl ₂

Продовження табл. 7.1

1	2	3	4	5	6	7
sp^2	AB_3	3	0	<p>плоска трикутна</p> 	120°	BCl_3
sp^3	AB_3X	3	1	<p>тригональна піраміда</p> 	107°	NH_3
sp^3	AB_3X_2	2	2	<p>кутова</p> 	$105^\circ 4'$	H_2O
sp^3	AB_4	4	0	<p>тетраедрична</p> 	$109^\circ 28'$	CH_4

Закінчення табл. 7.1

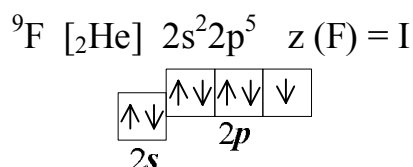
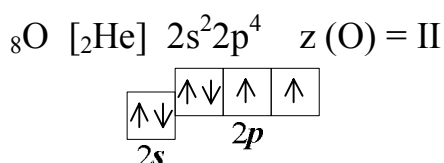
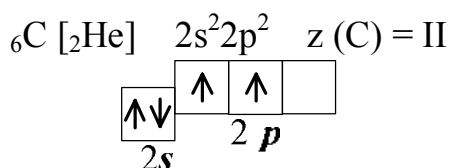
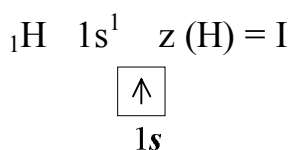
1	2	3	4	5	6	7
sp^3d	AB_5	5	0	<p>тригональна біпірамідальна</p> 	120° і 90°	PCl_5
sp^3d	AB_2X_3	2	3	<p>лінійна</p> 	180°	XeF_2
sp^3d^2	AB_6	6	0	<p>октаедрична</p> 	90°	SF_6
	AB_4X_2	4	2	<p>плоска квадратна</p> 	90°	XeF_4

Розглянемо, як теорія гібридизації пояснює геометричні конфігурації молекул H_2O , CF_4 , BF_3 , BeH_2 , PF_5 та допомагає дізнатися про їх полярність. Визначаючи просторову форму молекул, слід дотримуватись такої послідовності дій.

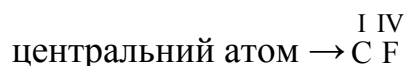
Молекула H_2O

Молекула CF_4

1. Наведемо розподіл валентних електронів по атомних орбіталях для атомів, з яких складається молекула, використовуючи положення елемента в періодичній системі. Зазначимо валентність атомів за електронною будовою.

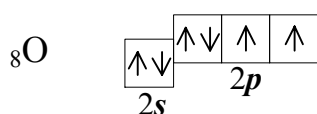


2. Визначимо центральний атом у молекулі та вкажемо його валентність за допомогою валентності атомів-партнерів (формульна стехіометрична валентність).

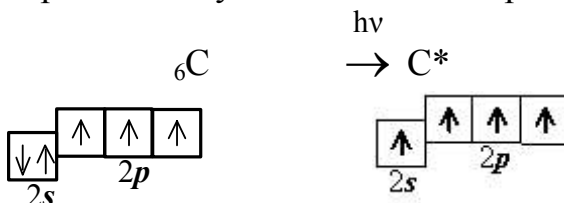


3. Зробимо висновок, в якому стані – стаціонарному чи збудженому – центральний атом утворює зв'язки (якщо необхідно проведіть збудження):

Оксиген утворює зв'язки в стаціонарному стані, бо за електронною формулою атом має валентність II, що збігається з формульною валентністю.



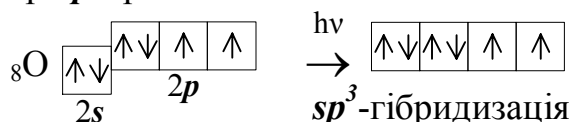
Карбон у стаціонарному стані має валентність II, а за формулою його валентність має становити IV. Отже, необхідно досягти валентності IV, провівши збудження атома Карбону.



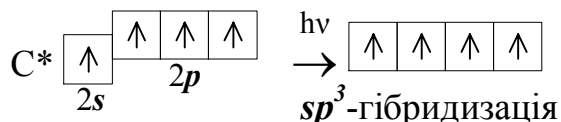
4. Визначимо тип гібридизації атомних орбіталей центральних атомів.

Гібридними стають орбіталі, які містять неспарені електрони, що утворюють σ -зв'язки та на яких знаходяться НЕП:

Оксиген: має 2 неспарені електрони для створення σ -зв'язків та дві НЕП, тому загалом у гібридизації беруть участь чотири АО, де розташовані ці всі електрони – одна s -орбіталь та три p -орбіталі.



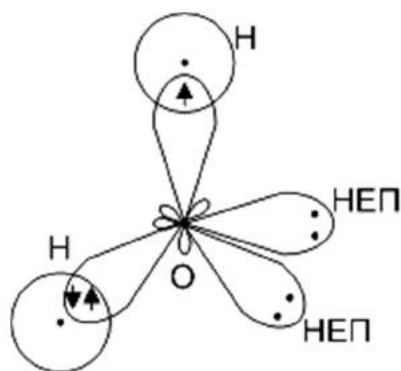
Карбон: має 4 неспарені електрони для створення чотирьох σ -зв'язків. У гібридизації беруть участь одна орбіталь s -підрівня та три орбіталі p -підрівня.



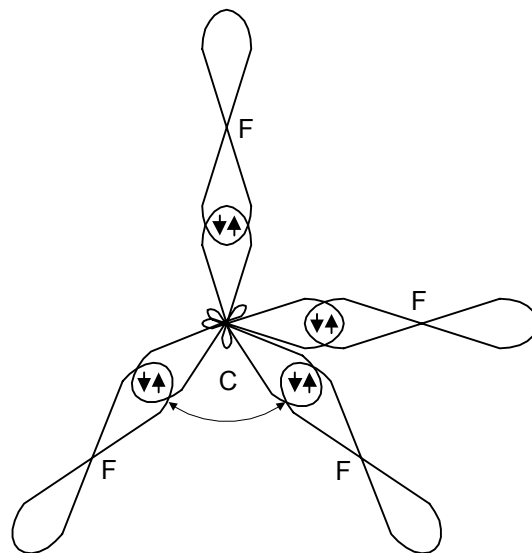
Утворюються чотири гібридні орбіталі однакові за енергією та формою.

За sp^3 -гібридизації орбіталі набувають розташування у напрямках до вершин тетраедра; всі гібридні АО мають однакову «грушоподібну форму».

5. Наведемо схему перекривання орбіталей центрального атома з орбіталями партнерів і визначимо просторову форму молекули та валентні кути:



Молекула має кутову будову. Валентний кут $\angle\text{НОН}$ має бути $109,5^\circ$. Проте, внаслідок ефекту відштовхування НЕП між собою та від зв'язуючих електронних пар, спостерігається зменшення валентного кута. Як визначено експериментально, валентний кут становить $104,5^\circ$.



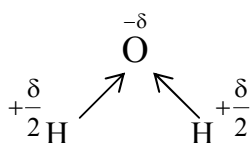
Валентний кут $\text{FCF}=109,5^\circ$ внаслідок гібридизації sp^3 типу. Усі чотири зв'язуючі пари розташовуються навколо центрального атома симетрично. Молекула має тетраедричну форму.

6. Визначимо полярність зв'язків та молекул. Для визначення полярності зв'язків використовуємо значення ЕН атомів.

$ЕН(O) = 3,5 > ЕН(H) = 2,1$
Зв'язок O—H ковалентний полярний. Спільна електронна пара зв'язку зміщується до атома Оксигену.

$ЕН(F) = 4,0 > ЕН(C) = 2,5$
Зв'язок C—F ковалентний полярний. Спільна електронна пара зв'язку зміщується до атома Флуору.

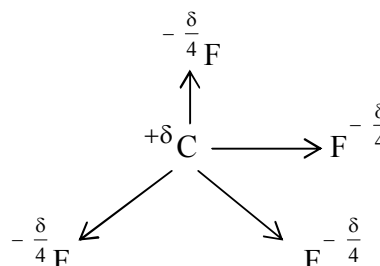
7. Наведемо розподіл ефективних зарядів та векторів електричних дипольних моментів зв'язків.



Молекула H_2O — полярна: геометрична сума векторів дипольних моментів зв'язків не дорівнює нулю, $\sum \vec{\mu}_{zg} \neq 0$, у центрального атома є НЕП. Полюси електричних зарядів розділені у просторі.



Молекула BF_3

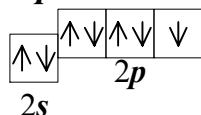
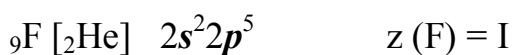
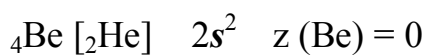
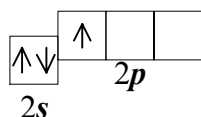
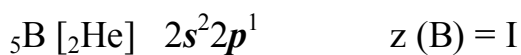


Молекула CF_4 — неполярна: геометрична сума векторів дипольних моментів зв'язків дорівнює нулю, $\sum \vec{\mu}_{zg} = 0$. Усі замісники однакові та симетрично оточують центральний атом. Полюси електричних зарядів збігаються у центрі молекули.



Молекула BeH_2

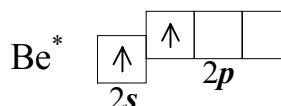
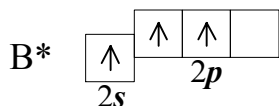
1. Визначимо валентності атомів в стаціонарному стані за електронною формулою.



2. Визначимо стехіометричної валентності.



3. Досягнемо потрібної валентності переходом атомів у збуджений стан.



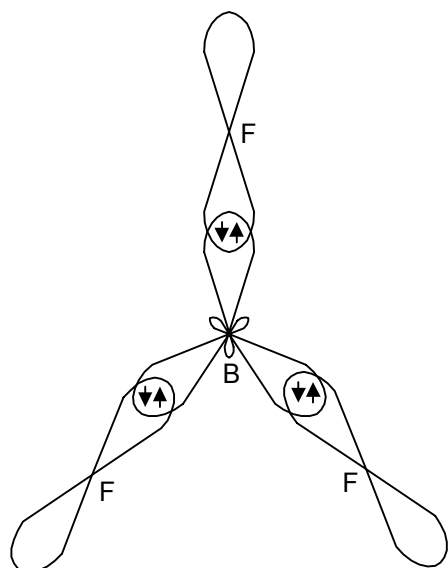
4. Визначимо тип гібридизації:

Атом Бору має утворити три одинарні σ -зв'язки з атомами Флуору. Отже, у гібридизації бере участь одна орбіталь s -підрівня та дві орбіталі p -підрівня.

Тип гібридизації: sp^2

Утворюються три гібридні АО. За sp^2 гібридизації орбіталі набувають розташування на площині у напрямках до вершин рівностороннього трикутника, кут між ними становить 120° .

5. Схеми утворення зв'язків у молекулах:



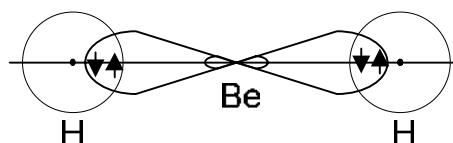
$$\angle \text{FBF} = 120^\circ$$

Форма молекули плоска трикутна

Атом Берилію утворює два одинарні σ -зв'язки з атомом Гідрогену. Отже, у гібридизації бере участь одна орбіталь s -підрівня та одна орбіталь p -підрівня.

Тип гібридизації: sp

Утворюються дві гібридні АО. За sp гібридизації орбіталі набувають розташування на прямій лінії під кутом 180° .

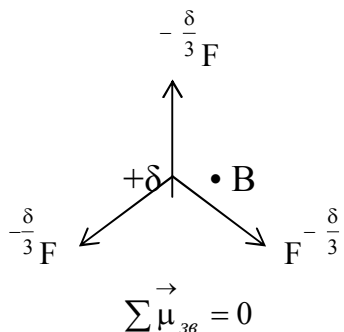


$$\angle \text{HBeH} = 180^\circ$$

Молекула має лінійну будову

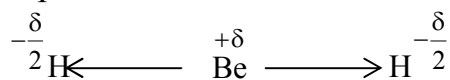
6. Визначимо полярності зв'язків та молекул:

$EN(B) = 2,0 < EN(F) = 4,0$.
Зв'язок B–F ковалентний полярний:



Молекула неполярна

$EN(H) = 2,1 > EN(Be) = 1,5$.
Зв'язок Be–H ковалентний полярний:

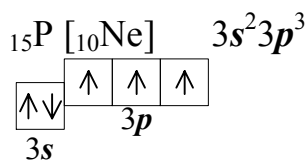


$$\sum \vec{\mu}_{зв} = 0$$

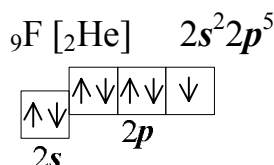
Молекула неполярна

Розглянемо молекулу PF₅.

1. Визначимо валентності атомів у стаціонарному стані за електронною формулою:



$z(\text{P}) = \text{III}$

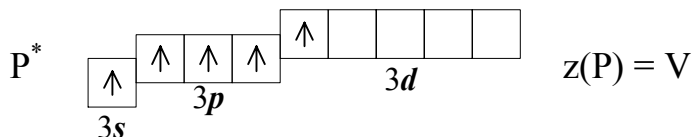


$z(\text{F}) = \text{I}$

2. Визначимо стехіометричні валентності атомів.



3. Досягнемо потрібної валентності переходом атома Фосфору у збуджений стан:

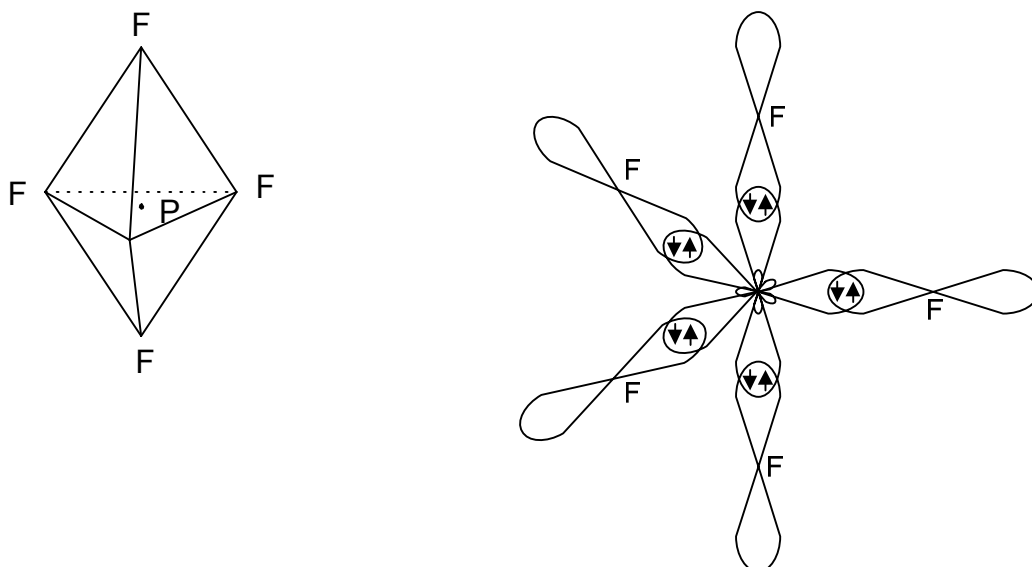


4. Визначимо тип гібридизації:

Атом Фосфору має утворити п'ять одинарних зв'язків з одновалентними атомами Флуору. В гібридизації беруть участь усі орбіталі, які містять неспарені електрони, що необхідні для утворення п'яти σ -зв'язків. Тому тип гібридизації: sp^3d^1 .

За такого типу гібридизації гібридні орбіталі розташовуються у напрямках до вершин тригональної біпіраміди.

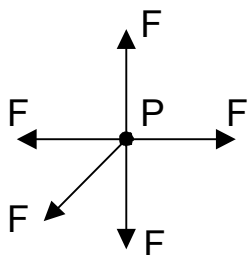
5. Схема перекривання атомних орбіталей під час утворення молекули:



Молекула має форму тригональної біпіраміди

6. Визначимо полярність зв'язків молекули.

$$E\text{H}(\text{P}) = 2,1 < E\text{H}(\text{F}) = 4,0.$$



Зв'язок P–F ковалентний полярний.

Молекула неполярна: усі замісники навколо центрального атома однакові та оточують його симетрично.

$$\sum \vec{\mu}_{\text{зв}} = 0.$$

Отже, узагальнюючи, можна зазначити, що за допомогою типу гібридизації орбіталей центрального атома можна визначити валентний кут і напрямленість зв'язків у молекулах, зробити висновок щодо полярності молекул.

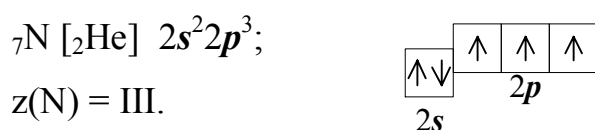
7.4.2. Молекули з кратними зв'язками

Під час утворення подвійних та потрійних зв'язків атом використовує для формування σ -зв'язків та розміщення НЕП гібридні атомні орбіталі.

Кожний π -зв'язок реалізується за участю електронів, які знаходяться на АО з p - чи d - енергетичних підрівнів (негібридні АО).

Розглянемо схему утворення зв'язків у молекулі N_2 .

1. Визначимо валентність атома Нітрогену за електронною формулою:



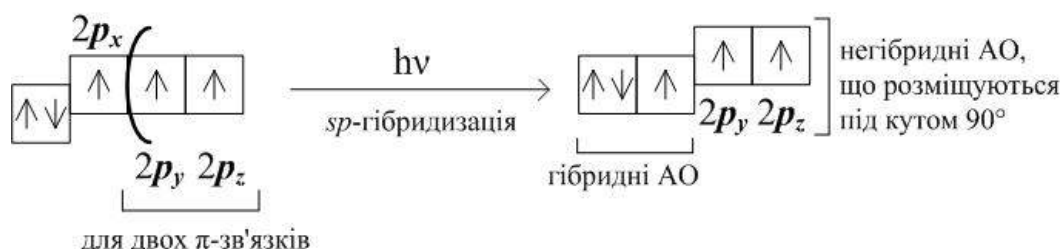
2. У молекулі азоту кожний атом Нітрогену утворює три зв'язки з іншим атомом. Отже, зв'язок потрійний:



Як завжди, перший зв'язок утворюється за σ -способом перекривання орбіталей. Наступні два зв'язки здійснюються за π -способом перекривання АО.

3. Визначимо тип гібридизації АО.

Для утворення π -зв'язків залишимо по два неспарені електрони p -підрівня (негібридні АО). У гібридизації візьмуть участь s -орбіталь, що містить НЕП, та орбіталь (p_x) з p -підрівня, яка потрібна для утворення σ -зв'язку.



4. Схема перекривання орбіталей під час утворення молекули азоту N_2 представлена на рис. 7.8.

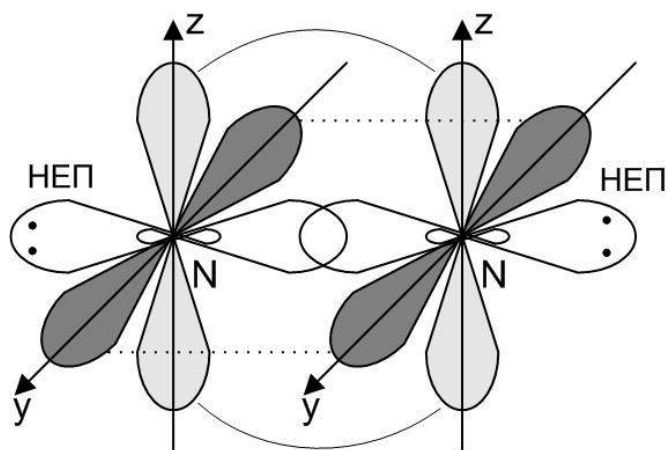


Рис. 7.8. Схема перекривання орбіталей під час утворення молекули азоту N_2 .

Молекула є неполярною, лінійною за будовою, з ковалентним неполярним зв'язком N–N.

Розглянемо схему утворення зв'язків у молекулі $H-C \begin{smallmatrix} \nearrow O \\ \searrow H \end{smallmatrix}$

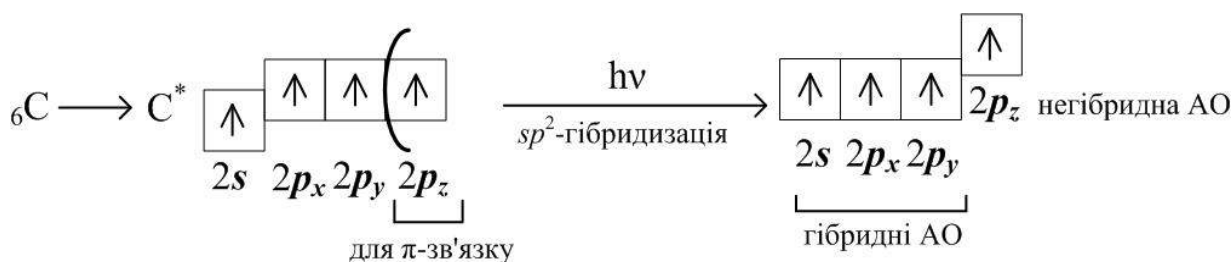
1. Визначаємо за структурною формулою стехіометричну валентність кожного атома:

$$z(H) = I, z(C) = IV, z(O) = II.$$

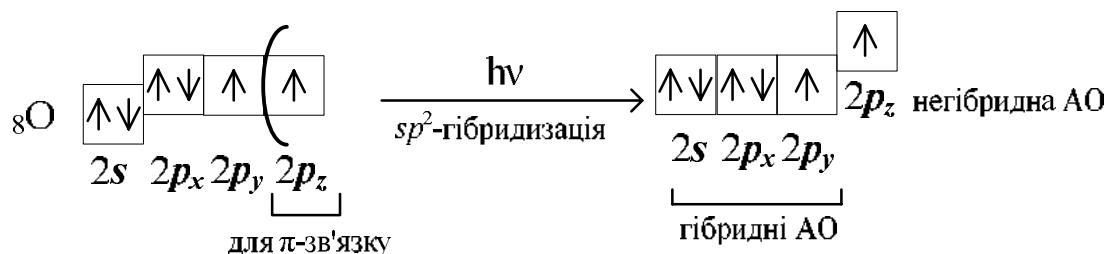
2. Визначимо валентність атомів у стаціонарному стані за електронною формулою:

$$\begin{array}{ll} {}_1H & 1s^1, \quad z(H) = I; \\ {}_6C & [{}_2He] 2s^2 2p^2, \quad z(C) = II; \\ {}_8O & [{}_2He] 2s^2 2p^4, \quad z(O) = II. \end{array}$$

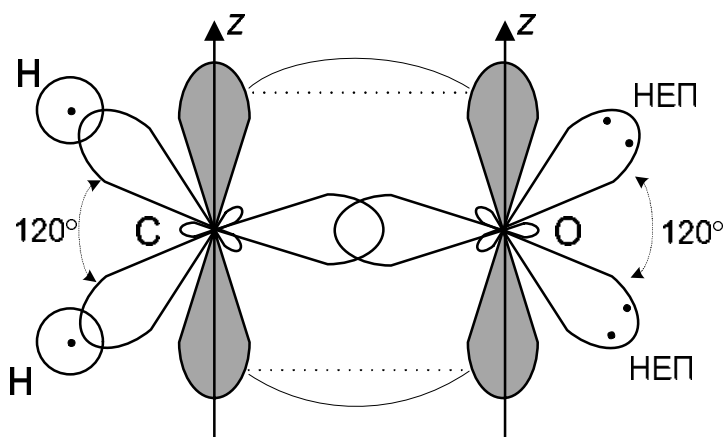
3. Атом Карбону переводимо в збуджений стан для досягнення валентності IV. Визначаємо тип гібридизації атомів Карбону та Оксигену. Атом Карбону утворює три зв'язки за σ -способом перекривання орбіталей – ці орбіталі мають бути гібридними. Тому реалізується sp – гібридизація орбіталей. Одна орбіталь з p -підрівня залишається без зміни стану.



Атом Оксигену для розміщення двох НЕП та одного зв'язку за σ -способом перекривання орбіталей має використати гібридні АО. Всього у гібридизації бере участь одна орбіталь з s -підрівня та дві орбіталі з p -підрівня. Отже, тип гібридизації sp^2 . Для π -зв'язку залишається одна орбіталь з p -підрівня.



4. Схема перекривання орбіталей:



Молекула є полярною, $\sum \vec{\mu}_{\text{зв}} \neq 0$.

7.5. Йонний зв'язок

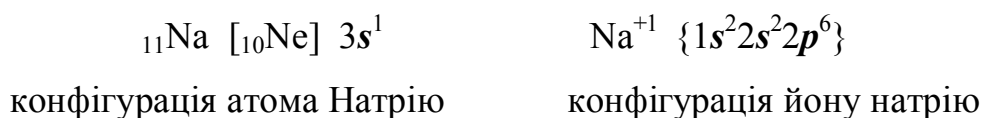
Йонний тип зв'язку здійснюється за рахунок утворення та електростатичної взаємодії позитивних та негативних йонів. Йони утворюються за умови взаємодії двох атомів, що мають значну різницю ЕН ($\Delta EN > 1,9$), тоді спільна електронна пара майже цілком зміщується до більш електронегативного атома. Тому, йонний зв'язок розглядають як граничний випадок поляризації ковалентного зв'язку.

Основною особливістю йонів є їх структура: всі йони мають форму шару (на відміну від атомів, орбіталі яких можуть мати різну конфігурацію). Взаємодію йонів протилежних знаків описують дією класичних сил електростатичної взаємодії. Оскільки йони розглядають як заряджені кулі, які не деформуються, то кожний йон може притягнути йони протилежного знаку у будь-якому напрямку – це обумовлює таку властивість зв'язку як **ненапрямленисть**.

Іншою властивістю йонного зв'язку є його **ненасиченість**. В йонних асоціатах не існує окремих молекул. Кожний йон одночасно взаємодіє з позитивними та негативними йонами, які знаходяться на різних відстанях від нього. Йони знаходяться у вузлах кристалічної ґратки, утворюючи асоціативну структуру.

Структуру йонного кристалу визначає співвідношення геометричних розмірів йонів. Вони упаковуються найщільнішим способом: позитивні йони оточують негативні та навпаки – досягається стан з найбільшою енергією електростатичного притягання. Йонні структури утворюються взаємодією атомів типових металів з атомами типових неметалів. Наприклад, утворення йонного зв'язку в кристалі NaCl пояснюється утворенням спільної пари електронів під час перекривання атомних орбіталей атомів Натрію та Хлору з наступним переміщенням цієї пари до більш електронегативного атома Хлору. Ефективні заряди на атомах становлять $\text{Na}^{+0,87}$, $\text{Cl}^{-0,87}$. Тобто повного

переміщення спільної пари зв'язку до атома Хлору не відбувається, проте атоми вже розглядають як йони з цілочисловими зарядами $\text{Na}^{+1} \text{Cl}^{-1}$. Фактично, атом лужного металу натрію звільнює свій зовнішній електронний шар і набуває стійкої конфігурації, такої як у атомах найближчого до нього в періодичній системі інертного газу – неону. Говорять, що йон Na^{+} має ізоелектронну структуру з атомом Ne.



Атом галогену Хлору доповнює свій зовнішній шар до восьми електронів за рахунок переміщення до нього спільної пари зв'язку та набуває конфігурації негативного йону Cl^{-} , яка є такою самою, як у атомів інертного газу аргону (Ar).



Хімічна формула натрій хлориду, що знаходиться у кристалічному стані, має записуватись як $\{\text{Na}^{+}\text{Cl}^{-}\}_x$, де x – число, що визначає кількість усіх йонів залежно від розміру кристала.

Формула структурних ланок йонних асоціатів відображає лише співвідношення числа йонів у кристалах.

Наприклад, у K_2S співвідношення йонів калію до йонів S^{-2} становить 2:1; формула кристала $(\text{K}_2\text{S})_x$.

7.6. Металічний зв'язок

Метали відзначаються специфічними механічними властивостями (пластичність, ковкість) та здатністю проводити електрику і тепло. Ці властивості – результат особливої природи металічного зв'язку. Відмінна властивість металів: число валентних електронів завжди менше числа валентних орбіталей; атоми у кристалі розташовуються дуже щільно: кожний

атом має по 6, 8 або 12 атомів-партнерів у найближчому оточенні, розміщених певним упорядкованим способом у тривимірному просторі.

Неможливо використати підхід методу валентних зв'язків і пояснити металічний зв'язок утворенням локалізованих електронних пар між атомами-партнерами.

Сучасні уявлення про металічний зв'язок сформувалися на основі **зонної теорії**, яка детально розглядається квантовою механікою. Будемо брати до уваги загальні висновки з цієї теорії, що конкретно пояснюють виникнення металічних кристалів:

- кристал розглядають як одну гігантську молекулу;
- атоми в кристалах металів розташовуються близько один від одного.

Це означає, що спостерігається значне перекривання зовнішніх орбіталей усіх атомів, що утворюють кристал; формується енергетична зона доступна для розміщення валентних електронів; зона лише частково заповнена електронами.

- Делокалізовані електрони, що здійснюють зв'язок, вільно переміщуються по всьому кристалу, а каркас кристалічної ґратки фактично утворюється позитивно зарядженими йонами металів.

- Міцність металів та їх висока густина пояснюється інтенсивністю сил притягання атомів завдяки делокалізованій взаємодії; електронна густина рівномірно розміщена по всьому кристалу.

- Висока тепло- та електропровідність металів забезпечується рухомістю делокалізованих електронів по вільних енергетичних станах зони.

7.7. Міжмолекулярна взаємодія

7.7.1. Ван-дер-ваальсові зв'язки

До проблем теорії хімічного зв'язку традиційно відносять такі, що пов'язані з взаємодією молекул, які розташовані на близьких відстанях. Саме

завдяки такій взаємодії можна пояснити існування в рідкому чи кристалічному стані речовин з молекулярною структурою та конденсацію газів за певних умов.

Існування сил міжмолекулярної взаємодії вперше взяв до уваги нідерландський вчений Ван дер Ваальс. Ці сили виникають внаслідок електростатичного притягання різнойменно заряджених ділянок сусідніх молекул та здійснюють фізичну взаємодію у речовинах. Дія цих сил не спричинює перерозподіл валентних електронів, тобто не порушує структуру хімічних зв'язків, тому ці сили називають **невалентною взаємодією**. Вони виявляються на відстанях, що значно перевищують радіус дії сил хімічного зв'язку (для сил міжмолекулярної взаємодії – рівноважна відстань між молекулами 4...7 Å; довжина хімічного зв'язку 1,2...2Å).

Порівняно з хімічним зв'язком міжмолекулярна взаємодія дуже слабка. Наприклад, енергія атомізації молекул хлору Cl₂ (енергія зв'язку Cl – Cl) становить 243 кДж/моль, тоді як енергія сублімації кристалів хлору, які складаються з молекул Cl₂, майже в 10 разів менша (25 кДж/моль), хоча кожна молекула взаємодіє з кількома іншими молекулами хлору.

Залежно від полярності молекул їх взаємодію характеризують різною енергією, яку можна представити у вигляді суми трьох складових: орієнтаційної $E_{\text{ор}}$, індукційної $E_{\text{інд}}$ та дисперсійної $E_{\text{дисп}}$.

Орієнтаційна взаємодія (диполь – диполь) здійснюється між полярними молекулами. Полярні молекули орієнтуються одна відносно іншої так, що притягуються протилежно зарядженими полюсами диполів (рис. 7.9,а).

Індукційна взаємодія (диполь – наведений диполь) здійснюється між полярними та неполярними молекулами. Під дією електричного поля полярної молекули неполярна молекула змінюється на полярну та набуває електричного дипольного моменту, що має назву *індукційного*. Індукційний диполь притягується до відповідного полюсу диполя полярної молекули (рис. 7.9,б).

Крім того, завжди, незалежно від полярності молекул, здійснюється **дисперсійна взаємодія** молекул, пояснення природи якої запропонував Ф. Лондон (1930 р.).

Дисперсійна взаємодія пов'язана з довільним виникненням миттєвих диполів. Внаслідок хаотичного руху електронів та коливання ядер атомів порушується симетрія розподілу заряду молекули, що призводить до самовільної **пульсації (флуктуації)** електронної густини (рис. 7.9,в). Миттєвий диполь однієї молекули викликає відповідний наведений диполь у сусідній молекулі. Надалі реалізується синхронна поява диполів в межах усієї системи, здійснюється притягання миттєвих диполів. Через деякий час одні миттєві диполі зникають і одразу утворюються нові.

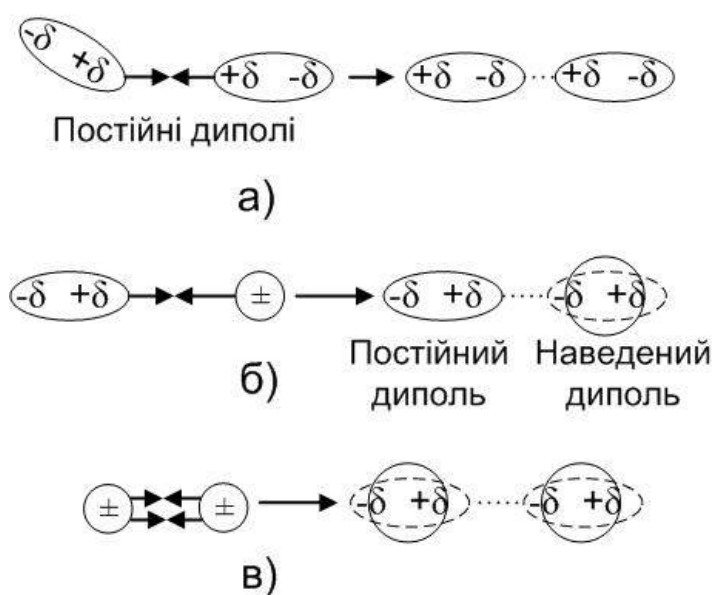


Рис. 7.9. Схематичне зображення орієнтаційної (а), індукційної (б) та дисперсійної (в) взаємодії між молекулами

Завдяки дисперсійній взаємодії стає можливим перехід речовин, що складаються з неполярних молекул (водень, азот, кисень, метан) та атомів (благородні гази) у рідкий стан. Дисперсійні сили притягання між неполярними молекулами чи атомами благородних газів легко порушуються тепловим рухом частинок, тому такі речовини мають низькі температури скраплювання

(конденсації) та кристалізації. Під час міжмолекулярної взаємодії за участю полярних молекул частка орієнтаційної та індукційної взаємодії між ними збільшується, що суттєво позначається на температурах кипіння речовин (табл. 7.2).

Таблиця 7.2. Характеристика сил міжмолекулярної взаємодії

Молекула	Електричний дипольний момент $\mu \cdot 10^{29}$, Кл·м	$E_{\text{ор}}$	$E_{\text{інд}}$	$E_{\text{дисп}}$	ΣE	$T_{\text{кип}}, \text{ К}$
H ₂	0	0	0	1,7	1,7	20
CH ₄	0	0	0	17,6	17,6	112
CO	0,12	0,4	0,8	8,8	10,0	81
HCl	1,03	2,8	0,8	15,8	19,4	188
NH ₃	1,46	12,6	1,5	14,0	28,1	239,6
H ₂ O	1,84	36,3	1,9	8,8	47,0	373,1

7.7.2 Гідрогенний зв'язок

Гідрогенний зв'язок – особливий тип взаємодії між молекулами. Це трицентрова взаємодія за участю двох електронегативних атомів X та Y та атома Гідрогену, який ковалентним зв'язком з'єднаний з одним з цих атомів.

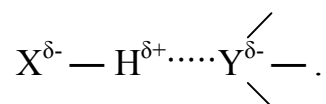
Найчастіше участь в утворенні гідрогенного зв'язку беруть такі електронегативні атоми як F, O, N, рідше – Cl, Br, S.

Атом Гідрогену, що зв'язаний з сильно електронегативним атомом X набуває значного позитивного ефективного заряду: внаслідок поляризації зв'язку $X^{-\delta} \leftarrow H^{+\delta}$. Якщо поряд з молекулою HX знаходиться інша полярна молекула, в якій центр негативного ефективного заряду зосереджений на електронегативному атомі Y, та на електронній оболонці якого є одна чи декілька НЕП, то відразу здійснюється орієнтаційна взаємодія двох молекул.

Стан позитивно поляризованого атома Гідрогену наближається до стану протона H⁺, який має унікальні властивості. Протон не має електронної

оболонки (спільна пара зв'язку Н – Х майже цілком зміщена до атома Х), внаслідок чого зазнає притягання до інших атомів. До того ж, йон Н⁺ має дуже малий розмір (у тисячі разів менший за інші йони), а тому може проникати до електронних оболонок електронегативного атома Y в іншій молекулі, наближуючись на відстань до 2Å, тобто на відстань близьку до довжини хімічного зв'язку. У цей момент протон виявляє властивості акцептора і розміщує НЕП електронегативного атома Y (донора) на своїй вільній атомній орбіталі.

Спрощено схему гідрогенного зв'язку наводять так:



Атом Гідрогену, що бере участь у створенні гідрогенного зв'язку, завжди розташовується на лінії, що проходить через ядра атомів Х та Y, тобто кут Х—Н^{δ+}·····Y^{δ-} дорівнює 180°. Отже, за властивістю **напрявленості** гідрогенний зв'язок схожий на ковалентний.

За енергією гідрогенний зв'язок є проміжним між Ван-дер-Ваальсовими та хімічними силами валентної взаємодії (порівняйте енергію гідрогенного зв'язку у структурі рідкої води 25,5 кДж/моль з енергією хімічного зв'язку Н–О у молекулі води 464 кДж/моль та енергією звичайної міжмолекулярної взаємодії 0,5 – 15 кДж/моль). Значна енергія гідрогенного зв'язку надає речовинам аномальних фізичних властивостей. Найчіткіше це виявляється для води, кожна молекула якої має атом Оксигену, що є донором двох НЕП, у той самий час молекула води містить два протони – акцептори електронів.

Молекула води може утворювати по чотири гідрогенні зв'язки у формі тетраедра з іншими сусідніми молекулами (рис. 7.10).

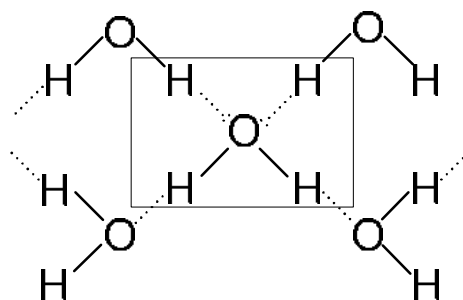


Рис.7.10. Схема утворення гідрогенного зв'язку

Така структура реалізується у кристалах льоду і характеризується наявністю чисельних порожнин. Тому, густина льоду є меншою за густину рідкої води, для якої до 15 % молекул залишають вузлові положення кристалів та заповнюють порожнини.

Асоційована структура рідкої води з розвиненою мережею гідрогенних зв'язків зумовлює унікальні фізичні властивості цієї рідини: високі теплоємність, питому теплоту випаровування і температуру кипіння.

Завдання до самоконтролю

1. Складіть електронні формули атомів та наведіть схеми перекривання АО у молекулах H_2Se та SiH_4 . Вкажіть тип хімічного зв'язку між атомами у молекулах. Зробіть висновок про геометричну форму та полярність молекул.

2. Чи однакову геометричну форму мають молекули PF_3 та AlF_3 ? Складіть електронні формули атомів та наведіть схеми перекривання АО у молекулах. Вкажіть тип хімічного зв'язку між атомами та зробіть висновок щодо полярності молекул.

3. Вкажіть тип хімічного зв'язку між атомами у молекулах SCl_2 та MgCl_2 . Складіть електронні формули атомів та наведіть схеми перекривання АО. Зробіть висновок про геометричну форму молекул. Яка з цих молекул неполярна?

4. Складіть електронні формули атомів та наведіть схеми перекривання АО у молекулах AsCl_3 та BCl_3 . У якій з цих молекул відбувається гібридизація АО центрального атома? Вкажіть тип хімічного зв'язку між атомами. Зробіть висновок про геометричну форму та полярність молекул.

5. Чи однаковий тип гібридизації АО здійснюється у молекулах CCl_4 та BCl_3 ? Для обґрунтування відповіді складіть електронні формули атомів та наведіть схеми перекривання АО у молекулах. Вкажіть тип хімічного зв'язку між атомами. Зробіть висновок про геометричну форму та полярність молекул.

6. Складіть електронні формули атомів та наведіть схеми перекривання АО у молекулах SnCl_2 та SnCl_4 . У якій з цих молекул відбувається гібридизація АО станума? Вкажіть тип гібридизації. Який тип хімічного зв'язку здійснюється між атомами станума та хлору. Зробіть висновок про геометричну форму та полярність молекул.

7. Складіть електронні формули атомів та наведіть схеми перекривання АО у молекулах ZnBr_2 та OF_2 . Вкажіть тип хімічного зв'язку між атомами у молекулах. Зробіть висновок про геометричну форму та полярність молекул.

8. Чи однакову геометричну форму мають молекули H_2S та Cl_2O . Складіть електронні формули атомів та наведіть схеми перекривання АО у молекулах. Вкажіть тип хімічного зв'язку між атомами та зробіть висновок щодо полярності молекул.

9. Вкажіть тип хімічного зв'язку між атомами у молекулах PBr_3 та InBr_3 . Складіть електронні формули атомів та наведіть схеми перекривання АО у молекулах. Зробіть висновок про геометричну форму молекул. Яка з них неполярна?

10. У якій з молекул: PbI_2 чи CdI_2 – спостерігається гібридизація АО? Для обґрунтування відповіді наведіть будову зовнішнього електронного рівня атомів плюмбуму та кадмію, схеми перекривання АО у молекулах. Вкажіть тип хімічного зв'язку між атомами та зробіть висновок про геометричну форму та полярність молекул.

11. Чи однаковий тип гібридизації АО центральних атомів здійснюється у молекулах H_2O та SiCl_4 ? Складіть електронні формули атомів та наведіть схеми перекривання АО у молекулах. Вкажіть тип хімічного зв'язку між атомами і зробіть висновок про геометричну форму та полярність молекул.

12. Складіть електронні формули атомів та наведіть схеми перекривання АО у молекулах InCl та InCl_3 . У якій з молекул відбувається гібридизація АО індію? Вкажіть тип гібридизації. Назвіть тип хімічного зв'язку між атомами і зробіть висновок про геометричну форму та полярність молекул.

13. Вкажіть тип хімічного зв'язку між атомами у молекулах H_2Te та CaH_2 . Складіть електронні формули атомів та наведіть схеми перекривання АО. Зробіть висновок про геометричну форму молекул. Яка з наведених молекул полярна?

14. Складіть електронні формули атомів та наведіть схеми перекривання АО у молекулах SeCl_2 та CCl_4 . Який тип гібридизації здійснюється при утворенні цих молекул? Назвіть тип хімічного зв'язку між атомами у молекулах. Зробіть висновок про геометричну форму та полярність молекул.

15. Поясніть, чому молекула PbF_2 кутова, а молекула HgF_2 – лінійна. Для обґрунтування відповіді наведіть будову зовнішнього електронного рівня атомів плюмбуму та ртуті, схеми перекривання АО у молекулах. Назвіть тип хімічного зв'язку між атомами та зробіть висновок про полярність молекул.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ТА РЕКОМЕНДОВАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Андрійко О. О. Хімічна термодинаміка: навч. посіб./ О.О. Андрійко, І.В. Лісовська. – Київ: НТУУ "КПІ", 2012. – 208 с. – ISBN 978–966–622–504–0.
2. Товбин М. В. Физическая химия: учеб. для студ. хим. фак. университетов/ М.В. Товбин. – Киев: Вища школа, 1975. – 488 с.
3. Введение в общую химию: учеб. пособие для вузов / М.Х. Карапетьянц, Г.П. Лучинский, В.С. Мاستрюков, Н.Е.Хомутов. – М.: Высшая школа, 1980. – 256 с.
4. Коровин Н. В. Общая химия: учеб. для технич. направл. и спец. вузов/ Н.В. Коровин. – М.: Высшая школа, 2000. – 558 с. – ISBN 5–06–003939–0.
5. Загальна та неорганічна хімія. Частина І: підручник для студ. вищ. нав. закладів/ О.М. Степаненко, Л.Г. Рейтер, В.М. Ледовских, С.В. Іванов. – Київ: Педагогічна преса, 2002. – 520 с. – ISBN 955–7320–18–9.
6. Кириченко В. І. Загальна хімія: підручник для студ. нехім. спец. вищ. нав. закладів/ В.І. Кириченко. – Київ: Вища школа, 2005. – 638 с. – ISBN 966–642–182–8.
7. Зайцев О. С. Общая химия: учеб. пособие для вузов/ О.С. Зайцев . – М.: Химия, 1990. – 352 с.
8. Романова Н. В. Загальна та неорганічна хімія: підручник для студ. нехім. спец. вищ. нав. закладів/ Н.В. Романова. – Київ: Перун, 1998. – 480 с. - ISBN 966–569–106–6.
9. Неділько С. А. Загальна та неорганічна хімія. Задачі та вправи: навчальний посібник/ С.А. Неділько, П.П. Попель. – Київ: Либідь, 2001. – 398 с. – ISBN 966–06–0096–8.
10. Хімія. Хімічна термодинаміка: навч. посіб. електр. видання для студ. техн. спец./ Уклад.: А.В. Підгорний, Т.М.Назарова. – Київ: НТУУ «КПІ ім.Ігоря

Сікорського», 2016. – 81 с. – Назва з екрана. – Доступ: <http://ela.kpi.ua/handle/123456789/20912>.

11.Хімія. Хімічна кінетика та рівновага: навч. посіб. елект. видання для студ. техн. спец / Уклад.: А.В. Підгорний, Т.М.Назарова. – Київ: НТУУ «КПІ ім.Ігоря Сікорського», 2016. – 68 с. – Назва з екрана. – Доступ: <http://ela.kpi.ua/handle/123456789/20913>.

12.Загальна хімія. Будова речовини: навч. посіб. для студ. техн. напрямів підготовки. / Уклад.: А.В.Підгорний, Т.М.Назарова, Н.А.Гуц – Київ: НТУУ «КПІ», 2011. – 68 с.

Додаток

Таблиця Д.1. Основні фізичні величини міжнародної системи одиниць (SI)

Величина		Одиниця вимірювання	
Найменування	Позначення	Найменування	Позначення
Довжина	l	метр	м
Маса	m	кілограм	кг
Час	t	секунда	с
Сила електричного струму	I	Ампер	А
Термодинамічна температура	T	Кельвін	К
Сила світла	I	Кандела	Кд
Кількість речовини	n	моль	моль

Таблиця Д.2. Десяткові приставки та множники для утворення кратних та частинних одиниць

Прис- тав- ки	Позначення		Множ- ник	Прис- тав- ки	Позначення		Множ- ник
	Міжна- родне	Україн- ське			Міжна- родне	Україн- ське	
тера	T	Т	10^{12}	санти	c	с	10^{-2}
гіга	G	Г	10^9	мілі	m	м	10^{-3}
мега	M	М	10^6	мікро	μ	мк	10^{-6}
кіло	k	к	10^3	нано	n	н	10^{-9}
гекто	h	г	10^2	піко	p	п	10^{-12}
дека	da	да	10^1	фемто	f	ф	10^{-15}
деци	d	д	10^{-1}	атто	a	а	10^{-18}

Таблиця Д.3. Основні фізичні сталі

Стала	Позначення	Чисельне значення	Розмірність
Швидкість світла у вакуумі	c	$2,997925 \cdot 10^8$	$\text{м} \cdot \text{с}^{-1}$
Абсолютний нуль температури	e	$-273,15 \text{ } ^\circ\text{C}$	
Стала Авогадро	N_a	$6,02252 \cdot 10^{23}$	моль^{-1}
Стала Планка	h	$6,6256 \cdot 10^{-34}$	$\text{Дж} \cdot \text{с}$
Стала Больцмана	k	$1,380662 \cdot 10^{-23}$	$\text{Дж} \cdot \text{К}^{-1}$
Стала Фарадея	F	$9,64870 \cdot 10^4$	$\text{Кл} \cdot \text{моль}^{-1}$
Універсальна газова стала	R	8,31441	$\text{Дж моль}^{-1} \text{К}^{-1}$
Атомна одиниця маси	а.о.м.	$1,66057 \cdot 10^{-27}$	кг
Маса спокою: електрона	m_e	$9,109534 \cdot 10^{-31}$	кг
Маса спокою протона	m_p	$1,6726485 \cdot 10^{-27}$	кг
Маса спокою нейтрона	m_n	$1,6749543 \cdot 10^{-27}$	кг
Заряд електрона	e	$1,6021892 \cdot 10^{-19}$	Кл

Таблиця Д.4. Стандартні ентальпії утворення ΔH^0_{298} деяких речовин

Речовина	ΔH^0_{298} (кДж/моль)	Речовина	ΔH^0_{298} (кДж/моль)
AgCl _(к)	– 127	HCN _(г)	132
AgNO _{3(к)}	– 121	H ₂ O _(р)	– 286
Al ₂ O _{3(к)}	– 1675	H ₂ O _(г)	– 242
As ₂ O _{3(к)}	– 918	H ₂ S _(г)	– 20
BF _{3(г)}	– 1110	H ₂ Se _(г)	85
SbH _{3(г)}	145	KCl _(к)	– 436
SbCl _{3(г)}	– 312	KClO _{3(к)}	– 391
CH _{4(г)}	– 75	KI _(к)	– 328
C ₂ H _{2(г)}	227	KNO _{3(к)}	– 493
C ₂ H _{4(г)}	52	MgCl _{2(к)}	– 645
C ₂ H _{6(г)}	– 85	MgO _(к)	– 601
C ₃ H _{8(г)}	– 104	MnO _(к)	– 385
C ₄ H _{10(г)}	– 125	NO _(г)	90
C ₃ H _{6O(р)}	– 248	NO _{2(г)}	34
CH ₃ OH _(р)	– 239	N ₂ O _{3(г)}	83
CO _{2(г)}	– 394	N ₂ H _{4(г)}	230
CS _{2(г)}	117	Na ₂ O _(к)	– 431
CaO _(к)	– 635	Na ₂ O _{2(к)}	– 511
CaCO _{3(к)}	– 1207	Na ₂ SO _{4(к)}	– 1384
SeO _{2(г)}	– 127	PH _{3(г)}	5.4
Cl ₂ O _(г)	76	PCl _{3(г)}	– 287
ClO _{2(г)}	105	PCl _{5(г)}	– 375
CrO _{3(к)}	– 595	P ₂ O _{5(к)}	– 1507
Cr ₂ O _{3(к)}	– 1141	SO _{2(г)}	– 297
Cu ₂ O _(к)	– 167	HgO _(к)	– 91
Cu ₂ S _(к)	– 82	Hg ₂ Cl _{2(к)}	– 265
Fe ₂ O _{3(к)}	– 821	HgCl _{2(к)}	– 228
FeCl _{3(к)}	– 391	SO _{3(г)}	– 395
HBr _(г)	– 36	SnO _(к)	– 286
HCl _(г)	– 92	TiO _{2(к)}	– 944
HI _(г)	26	TiCl _{4(г)}	– 763

Таблиця Д.5. Стандартні ентропії S^0_{298} деяких речовин

Речовина	S^0_{298} (Дж/К моль)	Речовина	S^0_{298} (Дж/К моль)
C _{графіт}	5,7	PCl _{5(Г)}	364
CH _{4(Г)}	186	Cl _{2(Г)}	223
C ₂ H _{2(Г)}	200	HNO _{3(Р)}	156
C ₂ H _{4(Г)}	219	KCl _(К)	83
C ₂ H _{6(Г)}	230	KClO _{3(К)}	143
C ₆ H _{6(Г)}	125	KNO _{2(К)}	117
CO _(Г)	198	KNO _{3(К)}	133
CO _{2(Г)}	214	N _{2(Г)}	192
CH ₃ OH _(Р)	127	NH _{3(Г)}	193
Ca _(К)	42	NH ₄ Cl _(К)	95
CaO _(К)	40	NO _(Г)	210
CaCO _{3(К)}	92	NO _{2(Г)}	240
H _{2(Г)}	131	N ₂ O _(Г)	220
HCl _(Г)	187	N ₂ O _{3(Г)}	312
H ₂ O _(Г)	189	N ₂ O _{4(Г)}	304
H ₂ O _(Р)	70	O _{2(Г)}	205
H ₂ O _{2(Р)}	106	H ₂ SO _{4(Р)}	157
SbCl _{3(Г)}	338	(NH ₄) ₂ SO _{4(К)}	220
TiCl _{4(Г)}	355	HgO _(К)	70
Cr ₂ O _{3(К)}	81	Hg ₂ Cl _{2(К)}	193
CrO _{3(К)}	73	HgCl _{2(К)}	140
P ₂ O _{5(К)}	140	MgO _(К)	27
PCl _{3(Г)}	312	MgCl _{2(К)}	89

Таблиця Д.6. Стандартні енергії Гіббса ΔG^0_{298} утворення деяких речовин

Речовина	ΔG^0_{298} (кДж/моль)	Речовина	ΔG^0_{298} (кДж/моль)
$\text{Al}_2\text{O}_3(\text{К})$	-1582	$\text{H}_2\text{O}(\text{Г})$	-229
$\text{CH}_4(\text{Г})$	-51	$\text{H}_2\text{O}(\text{Р})$	-238
$\text{C}_2\text{H}_2(\text{Г})$	209	$\text{H}_2\text{O}_2(\text{Р})$	-118
$\text{C}_2\text{H}_4(\text{Г})$	68	$\text{HNO}_3(\text{К})$	-81
$\text{C}_2\text{H}_6(\text{Г})$	-33	$\text{KNO}_2(\text{К})$	-282
$\text{C}_6\text{H}_6(\text{Г})$	124	$\text{KNO}_3(\text{К})$	-393
$\text{CO}(\text{Г})$	-137	$\text{KClO}_3(\text{К})$	-434
$\text{CO}_2(\text{Г})$	-394	$\text{MgO}(\text{К})$	-570
$\text{CS}_2(\text{Г})$	65	$\text{MgCl}_2(\text{К})$	-595
$\text{CaO}(\text{К})$	-604	$\text{HgO}(\text{К})$	-59
$\text{CaCO}_3(\text{К})$	-1128	$\text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{К})$	-211
$\text{CuO}(\text{К})$	-127	$\text{HgCl}_2(\text{К})$	-229
$\text{FeO}(\text{К})$	-244	$\text{NH}_3(\text{Г})$	-17
$\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{К})$	-740	$\text{NH}_4\text{Cl}(\text{К})$	-203
$\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{К})$	-1014	$\text{NO}_2(\text{Г})$	52
$\text{SbCl}_3(\text{Г})$	-299	$\text{N}_2\text{O}(\text{Г})$	104
$\text{TiCl}_4(\text{Г})$	-727	$\text{N}_2\text{O}_3(\text{Г})$	-9.98
$\text{Cr}_2\text{O}_3(\text{К})$	-1059	$\text{P}_2\text{O}_5(\text{К})$	-1372
$\text{CrO}_3(\text{К})$	-513	$\text{PCl}_3(\text{Г})$	-268
$\text{HCl}(\text{Г})$	-95	$\text{PCl}_5(\text{Г})$	-569

Таблиця Д.7. Константи дисоціації води та деяких слабких кислот та основ у воді за 25°C

Назва	Формула	K_1	K_2	K_3
Вода	H_2O	$1,8 \cdot 10^{-16}$	10^{-16}	
Нітритна кислота	HNO_2	$4,0 \cdot 10^{-4}$		
Бензойна кислота	C_6H_5COOH	$6,16 \cdot 10^{-5}$		
Броматна (I) кислота	$HBrO$	$2,06 \cdot 10^{-9}$		
Карбонатна кислота	H_2CO_3	$4,45 \cdot 10^{-7}$	$4,69 \cdot 10^{-11}$	
Германатна кислота	H_2GeO_3	$1,7 \cdot 10^{-9}$	$1,9 \cdot 10^{-11}$	
Йодатна (I) кислота	HIO	$2,5 \cdot 10^{-11}$		
Арсенатна кислота	H_3AsO_4	$5,89 \cdot 10^{-3}$	$1,05 \cdot 10^{-7}$	$3,8 \cdot 10^{-12}$
Форміатна кислота	$HCOOH$	$1,77 \cdot 10^{-4}$		
Ацетатна кислота	CH_3COOH	$1,75 \cdot 10^{-5}$		
Пропіонова кислота	C_2H_5COOH	$1,34 \cdot 10^{-5}$		
Сульфідна кислота	H_2S	$5,7 \cdot 10^{-8}$	$1,2 \cdot 10^{-15}$	
Ціанідна кислота	HCN	$7,9 \cdot 10^{-10}$		
Селенідна кислота	H_2Se	$1,7 \cdot 10^{-4}$	$1,01 \cdot 10^{-11}$	
Телуратна кислота	H_2TeO_4	$2,29 \cdot 10^{-8}$	$4,46 \cdot 10^{-12}$	
Фосфатна кислота	H_3PO_4	$7,52 \cdot 10^{-3}$	$6,31 \cdot 10^{-8}$	$1,26 \cdot 10^{-12}$
Хлоратна (I) кислота	$HClO$	$5,0 \cdot 10^{-8}$		
Алюміній гідроксид	$Al(OH)_3$			$1,4 \cdot 10^{-9}$
Амоній гідроксид	NH_4OH	$1,8 \cdot 10^{-5}$		
Кадмій гідроксид	$Cd(OH)_2$		$5,0 \cdot 10^{-3}$	
Купрум гідроксид	$Cu(OH)_2$		$3,4 \cdot 10^{-7}$	
Магній гідроксид	$Mg(OH)_2$		$2,5 \cdot 10^{-3}$	
Манган (II) гідроксид	$Mn(OH)_2$		$5,0 \cdot 10^{-4}$	
Нікол гідроксид	$Ni(OH)_2$		$2,5 \cdot 10^{-5}$	
Плюмбум (II) гідроксид	$Pb(OH)_2$		$9,6 \cdot 10^{-4}$	—
Ферум (II) гідроксид	$Fe(OH)_2$		$1,3 \cdot 10^{-4}$	
Ферум (III) гідроксид	$Fe(OH)_3$		$1,82 \cdot 10^{-11}$	$1,35 \cdot 10^{-12}$
Хром (III) гідроксид	$Cr(OH)_3$			$1,02 \cdot 10^{-10}$
Цинк гідроксид	$Zn(OH)_2$		$4,0 \cdot 10^{-5}$	

Таблиця Д.8. Розчинність солей та гідроксидів у воді

Катіон Аніон	Na ⁺	K ⁺	NH ₄ ⁺	Cu ²⁺	Ag ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Ba ²⁺	Zn ²⁺	Al ³⁺	Sn ²⁺	Pb ²⁺	Cr ³⁺	Fe ³⁺	Fe ²⁺	Mn ²⁺	Hg ²⁺	Ni ²⁺	Co ²⁺
OH ⁻	P	P	P	H	-	H	P	P	H	H	H	H	H	H	H	H	-	H	H
F ⁻	P	P	P	H	P	H	H	H	P	M	H	H	P	P	P	H	P	P	P
Cl ⁻	P	P	P	P	H	P	P	P	P	P	P	M	P	P	P	P	M	P	P
Br ⁻	P	P	P	P	H	P	P	P	P	P	P	M	P	P	P	P	M	P	P
I ⁻	P	P	P	-	H	P	P	P	P	P	P	H	P	-	P	P	H	P	P
NO ₂ ⁻	P	P	P	P	M	P	P	P	P	-	-	P	-	-	P	-	P	P	P
NO ₃ ⁻	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	-	P	P	P	P	P	P	P	P
S ²⁻	P	P	P	H	H	-	P	P	H	-	H	H	-	-	H	H	H	H	H
SO ₃ ²⁻	P	P	P	H	H	H	H	H	H	-	-	H	-	-	H	-	H	H	H
SO ₄ ²⁻	P	P	P	P	M	P	M	H	P	P	P	H	P	P	P	P	P	P	P
CO ₃ ²⁻	P	P	P	-	H	H	H	H	H	-	-	H	-	-	H	H	H	H	H
C ₂ O ₄ ²⁻	P	P	P	H	H	M	H	H	H	H	H	H	M	H	H	H	H	H	H
*Ac ⁻	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	-	P	-	-	P	P	P	P	P
CN ⁻	P	P	P	H	H	P	P	M	H	-	-	H	H	H	H	-	P	H	H
SCN ⁻	P	P	P	H	H	P	P	P	P	P	-	M	P	P		-	P	P	P
SiO ₃ ²⁻	P	P	-	-	-	H	H	H	H	H	-	H	-	H	H	H	H	H	H
ClO ₄ ⁻	P	P	P		P	P	M	H		P				-	P			P	P
PO ₄ ³⁻	P	P	P	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H
CrO ₄ ²⁻	P	P	P	P	H	P	M	H	P	P	H	H	H	P	-	H	H	H	H
MnO ₄ ⁻	P	P	P	P	H	P	P	H	P			H							

Таблиця Д.9. Добутки розчинності деяких малорозчинних електролітів за 25 °С

Електроліт	ПР	Електроліт	ПР
AgBr	$5 \cdot 10^{-13}$	Cu(OH) ₂	$5 \cdot 10^{-19}$
AgCl	$1,8 \cdot 10^{-10}$	CuS	$4 \cdot 10^{-38}$
Ag ₂ CrO ₄	$4 \cdot 10^{-12}$	Fe(OH) ₂	$1,65 \cdot 10^{-15}$
AgI	$8,3 \cdot 10^{-17}$	Fe(OH) ₃	$3,8 \cdot 10^{-38}$
Ag ₂ S	$6 \cdot 10^{-50}$	FeS	$5 \cdot 10^{-18}$
Ag ₂ SO ₄	$1,2 \cdot 10^{-5}$	HgS	$1,6 \cdot 10^{-52}$
BaCO ₃	$4 \cdot 10^{-10}$	MnS	$3,0 \cdot 10^{-15}$
BaCrO ₄	$1,6 \cdot 10^{-10}$	PbBr ₂	$9,1 \cdot 10^{-6}$
BaSO ₄	$1,1 \cdot 10^{-10}$	PbCl ₂	$2 \cdot 10^{-5}$
CaCO ₃	$3,8 \cdot 10^{-9}$	PbCrO ₄	$1,8 \cdot 10^{-14}$
CaC ₂ O ₄	$2 \cdot 10^{-9}$	PbI ₂	$1,1 \cdot 10^{-9}$
CaF ₂	$4 \cdot 10^{-11}$	PbS	$1 \cdot 10^{-27}$
CaSO ₄	$6,1 \cdot 10^{-5}$	PbSO ₄	$1,6 \cdot 10^{-8}$
Ca ₃ (PO ₄) ₂	$1 \cdot 10^{-29}$	SrSO ₄	$3,2 \cdot 10^{-7}$
Cd(OH) ₂	$2 \cdot 10^{-14}$	Zn(OH) ₂	$4,3 \cdot 10^{-17}$
CdS	$1,2 \cdot 10^{-28}$	ZnS	$2,5 \cdot 10^{-22}$

Таблиця Д.10. Кріоскопічні константи та температури замерзання деяких розчинників

Розчинник	k _{кр}	t _{кр} , °C	Розчинник	k _{кр}	t _{кр} , °C
Бензол C ₆ H ₆	5,1	5,5	Піридин C ₅ H ₅ N	4,97	- 44
Вода H ₂ O	1,86	0,0	Сульфатна кислота	6,17	10,5
Діоксан C ₄ H ₈ O ₂	4,70	12,0	Тетрахлорид карбону CCl ₄	29,8	- 23
Нітробензол C ₆ H ₅ NO ₂	6,90	5,7	Циклогексан C ₆ H ₁₂	20,2	6,5

Таблиця Д.11. Ебуліоскопічні константи та температури кипіння деяких розчинників

Розчинник	K _{еб}	t _{кип} , °C	Розчинник	K _{еб}	t _{кип} , °C
Бензол C ₆ H ₆	2,57	80,2	Діетиловий ефір (C ₂ H ₅) ₂ O	2,0	34,5
Вода H ₂ O	0,52	100	Ацетатна кислота	3,1	118,4
Етиловий спирт C ₂ H ₆ O	1,11	78,3	Тетрахлорид карбону CCl ₄	5,3	76,7
Нітробензол C ₆ H ₅ NO ₂	5,27	210,9	Ацетон (CH ₃) ₂ CO	1,5	56,0

Таблиця Д.12. Стандартні потенціали металічних електродів першого роду

Метал	Електродна реакція	φ^0 , В	Метал	Електродна реакція	φ^0 , В
Li	$\text{Li}^+ + e \rightleftharpoons \text{Li}$	- 3,05	Cd	$\text{Cd}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Cd}$	- 0,40
K	$\text{K}^+ + e \rightleftharpoons \text{K}$	- 2,92	In	$\text{In}^{3+} + 3e \rightleftharpoons \text{In}$	- 0,34
Ba	$\text{Ba}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Ba}$	- 2,91	Co	$\text{Co}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Co}$	- 0,28
Ca	$\text{Ca}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Ca}$	- 2,87	Ni	$\text{Ni}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Ni}$	- 0,25
Na	$\text{Na}^+ + e \rightleftharpoons \text{Na}$	- 2,71	Sn	$\text{Sn}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Sn}$	-0,14
Mg	$\text{Mg}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Mg}$	- 2,27	Pb	$\text{Pb}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Pb}$	-0,13
Be	$\text{Be}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Be}$	- 1,85	Fe	$\text{Fe}^{3+} + 3e \rightleftharpoons \text{Fe}$	- 0,04
Al	$\text{Al}^{3+} + 3e \rightleftharpoons \text{Al}$	- 1,66	H ₂	$2\text{H}^+ + 2e \rightleftharpoons \text{H}_2$	0,0
Ti	$\text{Ti}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Ti}$	- 1,63	Cu	$\text{Cu}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Cu}$	+0,34
Mn	$\text{Mn}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Mn}$	- 1,18	Ag	$\text{Ag}^+ + e \rightleftharpoons \text{Ag}$	+0,80
Zn	$\text{Zn}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Zn}$	- 0,76	Hg	$\text{Hg}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Hg}$	+0,85
Cr	$\text{Cr}^{3+} + 3e \rightleftharpoons \text{Cr}$	- 0,71	Pt	$\text{Pt}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Pt}$	+1,19
Fe	$\text{Fe}^{2+} + 2e \rightleftharpoons \text{Fe}$	- 0,44	Au	$\text{Au}^{3+} + 3e \rightleftharpoons \text{Au}$	+1,42

Таблиця Д.13. Стандартні потенціали металічних електродів другого роду

Електродна реакція	φ^0 , В
Окиснена форма + ne \rightleftharpoons відновлена форма	
$\text{Ag}_2\text{S} \rightleftharpoons \text{Ag} + \text{S}^{2-}$	- 0,66
$\text{TlI} + e \rightleftharpoons \text{Tl} + \text{I}^-$	- 0,75
$\text{TlBr} \rightleftharpoons \text{Tl} + \text{Cl}^-$	- 0,66
$\text{PbI}_2 \rightleftharpoons \text{Pb} + 2 \text{I}^-$	- 0,37
$\text{PbBr}_2 \rightleftharpoons \text{Pb} + 2 \text{Br}^-$	- 0,28
$\text{AgI} \rightleftharpoons \text{Ag} + \text{I}^-$	- 0,15
$\text{AgBr} \rightleftharpoons \text{Ag} + \text{Br}^-$	+0,07
$\text{AgCl} \rightleftharpoons \text{Ag} + \text{Cl}^-$	+0,22
$\text{Ag}_2\text{SO}_4 \rightleftharpoons \text{Ag} + \text{SO}_4^{2-}$	+0,65

S^{2-}

Таблиця Д.14. Стандартні потенціали деяких окисно-відновних електродів

Електродна реакція Окиснена форма + ne \rightleftharpoons відновлена форма	φ° , В
$\text{MnO}_4^- + 8 \text{H}^+ + 5\text{e} \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} + 4 \text{H}_2\text{O}$	+1,51
$\text{MnO}_4^{2-} + 2 \text{H}_2\text{O} + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{MnO}_2 + 4 \text{OH}^-$	+0,60
$\text{MnO}_4^- + 2 \text{H}_2\text{O} + 3\text{e} \rightleftharpoons \text{MnO}_2 + 4 \text{OH}^-$	+0,59
$\text{MnO}_4^- + 3\text{e} + 4\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{MnO}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$	1,69
$\text{MnO}_4^- + \text{e} \rightleftharpoons \text{MnO}_4^{2-}$	+0,56
$\text{MnO}_2 + 4\text{H}^+ + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	+1,23
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14 \text{H}^+ + 6\text{e} \rightleftharpoons 2 \text{Cr}^{3+} + 7 \text{H}_2\text{O}$	+1,33
$\text{CrO}_4^{2-} + 4\text{H}_2\text{O} + 3\text{e} \rightleftharpoons \text{Cr}(\text{OH})_6]^{3-} + 2 \text{OH}^-$	-0,13
$\text{HNO}_2 + \text{H}^+ + \text{e} \rightleftharpoons \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$	+0,99
$\text{NO}_3^- + 2 \text{H}^+ + \text{e} \rightleftharpoons \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	+0,78
$\text{NO}_3^- + 4 \text{H}^+ + 3\text{e} \rightleftharpoons \text{NO} + 2 \text{H}_2\text{O}$	+0,96
$2 \text{NO}_3^- + 12 \text{H}^+ + 10\text{e} \rightleftharpoons \text{N}_2 + 6 \text{H}_2\text{O}$	+1,24
$\text{NO}_3^- + 3 \text{H}^+ + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{HNO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	+0,94
$\text{ClO}^- + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{Cl}^- + \text{OH}^-$	+0,89
$\text{NO}_3^- + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{NO}_2^- + \text{OH}^-$	+0,01
$\text{HClO} + \text{H}^+ + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O}$	1,49
$\text{S} + 2\text{H}^+ + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{S}$	+ 0,14
$\text{SO}_4^{2-} + 4 \text{H}^+ + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	+0,17
$\text{SO}_4^{2-} + 10 \text{H}^+ + 8\text{e} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{S} + 4 \text{H}_2\text{O}$	+0,31
$\text{H}_2\text{SO}_3 + 4 \text{H}^+ + 4\text{e} \rightleftharpoons \text{S} + 3\text{H}_2\text{O}$	+0,45
$\text{F}_2 + 2\text{e} \rightleftharpoons 2 \text{F}^-$	+2,84
$\text{Cl}_2 + 2\text{e} \rightleftharpoons 2 \text{Cl}^-$	+1,36
$\text{Br}_2 + 2\text{e} \rightleftharpoons 2 \text{Br}^-$	+1,08
$\text{I}_2 + 2\text{e} \rightleftharpoons 2 \text{I}^-$	+0,53
$\text{Tl}^{3+} + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{Tl}^{1+}$	+1,28
$\text{Co}^{3+} + \text{e} \rightleftharpoons \text{Co}^{2+}$	+1,84
$\text{Fe}^{3+} + \text{e} \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$	+0,77
$\text{Sn}^{4+} + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{Sn}^{2+}$	+0,15
$2 \text{Hg}^{2+} + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{Hg}_2^{2+}$	+0,92
$\text{PbO}_2 + 4 \text{H}^+ + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{Pb}^{2+} + 2 \text{H}_2\text{O}$	+1,45
$\text{Cu}^{2+} + \text{I}^- + \text{e} \rightleftharpoons \text{CuI}$	+0,86
$\text{Cu}^{2+} + \text{Cl}^- + \text{e} \rightleftharpoons \text{CuCl}$	+0,54
$\text{O}_2 + 2 \text{H}_2\text{O} + 4\text{e} \rightleftharpoons 4 \text{OH}^-$	+0,40
$\text{O}_2 + 4 \text{H}^+ + 4\text{e} \rightleftharpoons 2 \text{H}_2\text{O}$	+1,23
$\text{O}_2 + 2 \text{H}^+ + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}_2$	+0,68
$\text{H}_2\text{O}_2 + 2 \text{H}^+ + 2\text{e} \rightleftharpoons 2 \text{H}_2\text{O}$	+1,78
$\text{ClO}_3^- + 3 \text{H}_2\text{O} + 6\text{e} \rightleftharpoons \text{Cl}^- + 6 \text{OH}^-$	+0,63

Закінчення Таблиці Д. 14

$\text{N}_2 + 4 \text{H}_2\text{O} + 4\text{e} \rightleftharpoons \text{N}_2\text{H}_4 + 4 \text{OH}^-$	- 1,16
$\text{SO}_4^{2-} + 2\text{e} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{SO}_3^{2-} + 2 \text{OH}^-$	- 0,93
$\text{S} + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{S}^{2-}$	- 0,447
$\text{Ti}^{+3} + \text{e} \rightleftharpoons \text{Ti}^{+2}$	- 0,37
$\text{V}^{3+} + \text{e} \rightleftharpoons \text{V}^{+2}$	- 0,25
$\text{N}_2 + 5 \text{H}^+ + 4\text{e} \rightleftharpoons (\text{N}_2\text{H}_4) \text{H}^+$	- 0,23

Таблиця Д.15. Стандартні енергії Гіббса утворення йонів у водних розчинах

Частина	ΔG°_{298} , кДж/моль	Частина	ΔG°_{298} , кДж/моль
Ag^+	77	Fe^{3+}	- 11,5
Al^{3+}	- 481	Hg^{2+}	164,7
Au^{3+}	411	Mg^{2+}	- 438
Be^{2+}	- 357	Mn^{2+}	- 230
Cd^{2+}	- 77,7	Ni^{2+}	- 46,4
Cr^{3+}	- 208	Pb^{2+}	- 24,3
Cu^{2+}	65,6	Sn^{2+}	- 26,2
Fe^{2+}	- 85	Zn^{2+}	- 147
Cu^{1+}	50,0	In^{3+}	- 98,4
Tl^{1+}	- 2,4	Tl^{3+}	214,7
Co^{2+}	- 53,6	Cr^{2+}	- 183,3
Cl^-	- 131,3	ClO^-	- 38,5
V^{3+}	- 249	V^{2+}	- 225
Co^{3+}	- 129,7	H_2O	- 237
Ag_2SO_4	- 618,4	OH^-	- 157,4
PbI_2	- 173,6	SO_4^{2-}	- 744
I^-	- 51,9	Br^-	- 104
TlBr	- 167	AgI	- 66,3
AgBr	- 97	PbBr_2	- 266

Таблиця Д.16. Періодична система хімічних елементів

ПЕРІОДИЧНА СИСТЕМА ХІМІЧНИХ ЕЛЕМЕНТІВ Д. І. МЕНДЕЛЄЄВА

ГРУПИ ЕЛЕМЕНТІВ														
PERIOD	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII						
1	H 1,0079 Гідроген <i>водень</i> 1s ¹							He 4,0028 Гелій 1s ²						
2	Li 6,941 Літій [He]2s ¹	Be 9,01218 Берилій [He]2s ²	B 10,811 Бор [He]2s ² 2p ¹	C 12,01 Карбон <i>вуглець</i> [He]2s ² 2p ²	N 14,007 Нітроген <i>азот</i> [He]2s ² 2p ³	O 15,999 Оксиген <i>кисень</i> [He]2s ² 2p ⁴	F 18,998 Флуор <i>фтор</i> [He]2s ² 2p ⁵	Ne 20,179 Неон [He]2s ² 2p ⁶						
3	Na 22,990 Натрій [Ne]3s ¹	Mg 24,305 Магній [Ne]3s ²	Al 26,982 Алюміній [Ne]3s ² 3p ¹	Si 28,085 Силіцій <i>кремій</i> [Ne]3s ² 3p ²	P 30,974 Фосфор [Ne]3s ² 3p ³	S 32,066 Сульфур <i>сірка</i> [Ne]3s ² 3p ⁴	Cl 35,453 Хлор [Ne]3s ² 3p ⁵	Ar 39,948 Аргон [Ne]3s ² 3p ⁶						
4	K 39,098 Калій [Ar]4s ¹	Ca 40,078 Кальцій [Ar]4s ²	Sc 44,956 Скандій [Ar]3d ¹ 4s ²	Ti 47,88 Титан [Ar]3d ² 4s ²	V 50,942 Ванадій [Ar]3d ³ 4s ²	Cr 51,996 Хром [Ar]3d ⁵ 4s ¹	Mn 54,938 Манган [Ar]3d ⁵ 4s ²	Fe 55,847 <i>залізо</i> Ферум [Ar]3d ⁶ 4s ²	Co 58,933 Кобальт [Ar]3d ⁷ 4s ²	Ni 58,69 Нікел [Ar]3d ⁸ 4s ²				
	Cu 63,546 Купрум [Ar]3d ¹⁰ 4s ¹	Zn 65,38 Цинк [Ar]3d ¹⁰ 4s ²	Ga 69,723 Галій [Ar]3d ¹⁰ 4s ² 4p ¹	Ge 72,59 Германій [Ar]3d ¹⁰ 4s ² 4p ²	As 74,922 Арсен [Ar]3d ¹⁰ 4s ² 4p ³	Se 78,96 Селен [Ar]3d ¹⁰ 4s ² 4p ⁴	Br 83,80 Бром [Ar]3d ¹⁰ 4s ² 4p ⁵	Kr 83,80 Криптон [Ar]3d ¹⁰ 4s ² 4p ⁶						
5	Rb 85,468 Рубідій [Kr]5s ¹	Sr 87,62 Стронцій [Kr]5s ²	Y 88,906 Ітрій [Kr]4d ¹ 5s ²	Zr 91,224 Цирконій [Kr]4d ² 5s ²	Nb 92,906 Ніобій [Kr]4d ⁴ 5s ¹	Mo 95,94 Молибден [Kr]4d ⁵ 5s ¹	Tc 98,906 Технецій [Kr]4d ⁵ 5s ²	Ru 101,07 Рутеній [Kr]4d ⁷ 5s ¹	Rh 102,91 Родій [Kr]4d ⁸ 5s ¹	Pd 106,42 Паладій [Kr]4d ¹⁰ 5s ⁰				
	Ag 107,87 <i>срібло</i> Аргентум [Kr]4d ¹⁰ 5s ¹	Cd 112,41 Кадмій [Kr]4d ¹⁰ 5s ²	In 114,82 Індій [Kr]4d ¹⁰ 5s ² 5p ¹	Sn 118,71 Станум <i>олово</i> [Kr]4d ¹⁰ 5s ² 5p ²	Sb 121,75 Стибій [Kr]4d ¹⁰ 5s ² 5p ³	Te 127,60 Телур [Kr]4d ¹⁰ 5s ² 5p ⁴	I 126,90 Йод [Kr]4d ¹⁰ 5s ² 5p ⁵	Xe 131,29 Ксенон [Kr]4d ¹⁰ 5s ² 5p ⁶						
6	Cs 132,91 Цезій [Xe]6s ¹	Ba 137,33 Барій [Xe]6s ²	La 138,91 Лантан [Xe]5d ¹ 6s ²	Hf 178,49 Гафній [Xe]4f ¹⁴ 5d ² 6s ²	Ta 180,95 Тантал [Xe]4f ¹⁴ 5d ³ 6s ²	W 183,85 Вольфрам [Xe]4f ¹⁴ 5d ⁴ 6s ²	Re 186,21 Реній [Xe]4f ¹⁴ 5d ⁵ 6s ²	Os 190,2 Осмій [Xe]4f ¹⁴ 5d ⁶ 6s ²	Ir 192,22 Ірідій [Xe]4f ¹⁴ 5d ⁷ 6s ²	Pt 195,09 Платина [Xe]4f ¹⁴ 5d ⁹ 6s ¹				
	Au 196,97 <i>золото</i> Аурум [Xe]4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ¹	Hg 200,59 Ртуть [Xe]4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ²	Tl 204,38 Талій [Xe]4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ² 6p ¹	Pb 207,2 Свинець [Xe]4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ² 6p ²	Bi 208,98 Бісмут [Xe]4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ² 6p ³	Po 209 Полоній [Xe]4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ² 6p ⁴	At 210 Астат [Xe]4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ² 6p ⁵	Rn 222 Радон [Xe]4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ² 6p ⁶						
7	Fr (223) Францій [Rn]7s ¹	Ra 226,02 Радій [Rn]7s ²	Ac 227,03 Актиній [Rn]6d ¹ 7s ²	Rf (261) Резерфордій [Rn]5f ¹⁴ 6d ² 7s ²	Db (262) Дубній [Rn]5f ¹⁴ 6d ³ 7s ²	Sg (263) Сиборгій [Rn]5f ¹⁴ 6d ⁴ 7s ²	Bh (262) Борій [Rn]5f ¹⁴ 6d ⁵ 7s ²	Hs (265) Гасій [Rn]5f ¹⁴ 6d ⁷ 7s ²	Mt (266) Майтнерій [Rn]5f ¹⁴ 6d ⁷ 7s ²	Uun (272) Унунілій [Rn]5f ¹⁴ 6d ⁷ 7s ²				
	R₂O	RO	R₂O₃	RO₂	R₂O₅	RO₃	R₂O₇	RO₄						
Висні оксиди				RH₄	RH₃	H₂R	HR							
Легкі сполуки з гідрогеном														
*	Ce 140,12 Церій [Xe]4f ¹ 5d ¹ 6s ²	Pr 140,91 Празеодим [Xe]4f ² 5d ⁰ 6s ²	Sm 150,36 Самарій [Xe]4f ⁶ 5d ⁰ 6s ²	Eu 151,96 Європій [Xe]4f ⁷ 5d ⁰ 6s ²	Gd 157,25 Гадоліній [Xe]4f ⁷ 5d ⁰ 6s ²	Tb 158,93 Тербій [Xe]4f ⁹ 5d ⁰ 6s ²	Dy 162,5 Диспрозій [Xe]4f ¹⁰ 5d ⁰ 6s ²	Ho 164,93 Гольмій [Xe]4f ¹¹ 5d ⁰ 6s ²	Er 167,26 Ербій [Xe]4f ¹² 5d ⁰ 6s ²	Tm 168,93 Тулій [Xe]4f ¹³ 5d ⁰ 6s ²	Yb 173,04 Іттербій [Xe]4f ¹⁴ 5d ⁰ 6s ²	Lu 174,97 Лютецій [Xe]4f ¹⁴ 5d ⁰ 6s ²		
**	Th 232,04 Торій [Rn]5f ² 6d ² 7s ²	Pa 238,03 Протактиній [Rn]5f ² 6d ¹ 7s ²	U 238,03 Уран [Rn]5f ³ 6d ¹ 7s ²	Np (237) Нептуній [Rn]5f ⁴ 6d ¹ 7s ²	Pu (244) Плутоній [Rn]5f ⁶ 6d ¹ 7s ²	Am (243) Америцій [Rn]5f ⁷ 6d ⁰ 7s ²	Cm (247) Курій [Rn]5f ⁷ 6d ¹ 7s ²	Bk (247) Берклій [Rn]5f ⁹ 6d ¹ 7s ²	Cf (251) Каліфорній [Rn]5f ¹⁰ 6d ¹ 7s ²	Es (254) Ейнштейній [Rn]5f ¹¹ 6d ¹ 7s ²	Fm (257) Фермій [Rn]5f ¹² 6d ¹ 7s ²	Md (258) Менделєєв [Rn]5f ¹³ 6d ¹ 7s ²	No (259) Нобелій [Rn]5f ¹⁴ 6d ⁰ 7s ²	Lr (260) Люренсцій [Rn]5f ¹⁴ 6d ¹ 7s ²